

A. O. 5116

Examineurs

SERIE E

N° D'ORDRE 135

N° D'ENREGISTREMENT AU C. N. R. S.

A. O. 5116

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Pierre, Etienne GROLIER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES
ESTER-ALCOOL
ASPECT THERMODYNAMIQUE**

Soutenue le 30 Novembre 1970 devant la Commission d'Examen

M.M. A. VIALARD.....

Président

J. LEMAIRE.

J. BARRIOL.....

H. KEHIAIAN.....

}
Examineurs



UNIVERSITE DE CLERMONT

FACULTE DES SCIENCES

DOYEN : M. KOHLMULLER Robert

ASSESSEUR : M. CHADEYRAS Marcel

PROFESSEURS

M.	RAMBAUD René	Chimie
M.	BLANC Eugène	Mathématiques pures
M.	ROQUES Maurice	Géologie
M.	LAPADU-HARGUES	Minéralogie
M.	LUTZ Hubert	Biologie Animale
M.	RAOULT Gaston	Physique
M.	CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M.	DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M.	AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures
Melle	BERTHET Ginette	Physique
M.	LOISEAU Jean	Botanique
M.	COMBE René	Physique
M.	DE PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme	AVAN Madeleine	Physique
Melle	DONDON Marie-Louise	Chimie Physique
M.	DELOST Paul	Physiologie Animale
M.	VIALARD André	Chimie
M.	KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale

M.	GUILLAUME Marcel	Algèbre
M.	COMBE Jean	Physique
M.	HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M.	L'HERITIER Philippe	Génétique
M.	VESSIERE Roger	Chimie Organique
M.	BAILLAUD Lucien	Botanique
M.	JOYON Louis	Zoologie I.U.T.
M.	BERNARD Maurice	Physique

PROFESSEUR ASSOCIE

M.	ROCCOS Pantelis	Mathématiques Pures
----	-----------------	---------------------

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	BATHIER Marcel	Physique
Melle	UCHER Suzanne	Chimie
M.	FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M.	ROCHE Jean	Physique I.U.T.
M.	MARTINET Pierre	Chimie
M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M.	CAPESTAN Michel	Chimie
M.	LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M.	THOMAS Jean	Physique
M.	ISABELLE Didier	Physique
M.	CAUBERE Paul	Chimie
M.	SOULAGE René	Géophysique Générale
M.	COURDUROUX Jean-Claude	Botanique

MAITRES DE CONFERENCES

M. DUFAURE Jean-Pierre	Zoologie
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. GRAIN Jean	Zoologie
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Animale
M. LE THAN PHONG	Mathématiques Pures
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. VELLEI Georges	Psycho-Physiologie
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jacques	Chimie
M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. CADORET Robert	Physique
M. LE MEN François	Physique
M. GAGNY Claude	Géologie
M. LEVY Philippe	Génie Electrique I.U.T. Montluçon
M. PRORIOI Joseph	Génie Mécanique I.U.T. Montluçon
M. ROCHE Guy	Génie Electrique I.U.T. Montluçon
M. GUILLOT Albert	Biologie Appliquée I.U.T. Clermont
M. FANGUIN René	Physique I.U.T.
M. NIGOND Jacques	Agronomie I.U.T. Clermont
M. LARPENT Jean-Paul	Microbiologie Appliquée C.U.S.T.
M. BESSERRE Daniel	Spectroscopie C.U.S.T.
M. ACKERAMNN Patrick	Electronique -Automatique C.U.S.T.

M. LHOMME Jean

Chimie des substances
naturelles C.U.S.T.

M. AUSLENDER Alfred

Mathématiques Appliquées

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. COFFI N'KETSIA Barben Jean

Mathématiques Pures

M. LETAC Gérard

Mathématiques et Informatique
I.U.T. Clermont

MAITRE D E CONFERENCES ASSOCIE

Mme PAVEL Liliane

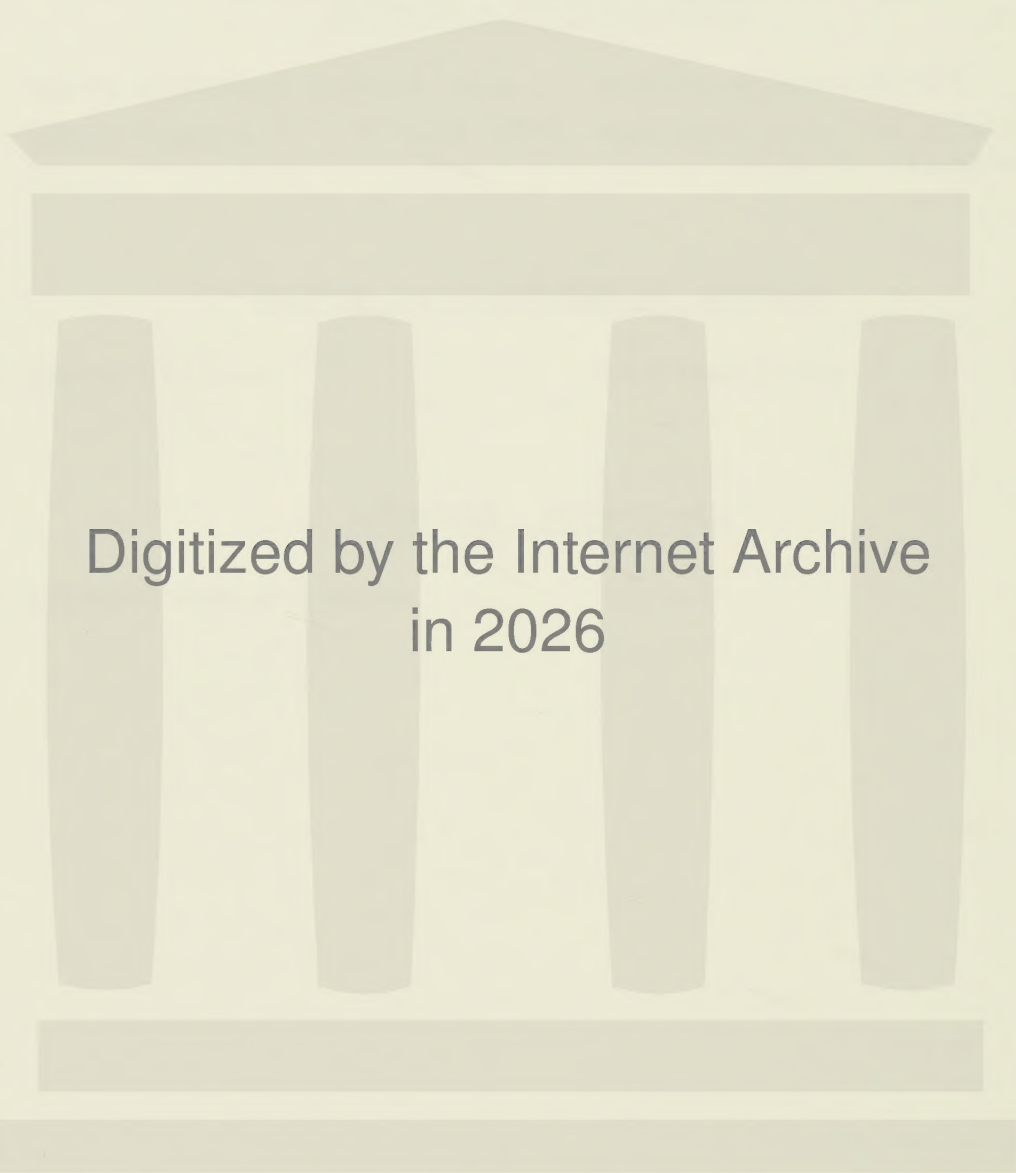
Mathématiques I.U.T. Clermont

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

*"When you can measure what you are speaking
"about and express it in numbers, you know something
"about it ; and when you cannot express it in numbers,
"your knowledge is of a meagre and unsatisfactory
"kind".*

LORD KELVIN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548424_0006

A ma femme

A ma fille

Je suis heureux de manifester ma reconnaissance ainsi que ma profonde amitié au Docteur KEHIAIAN. Les discussions longues et passionnantes que j'ai eues avec lui sur des problèmes qui lui sont depuis fort longtemps familiers m'ont été d'une aide précieuse pour la réalisation de ce travail et ont définitivement fixé en moi le goût de la recherche.

Je tiens enfin à exprimer toute ma sympathie à mes camarades du laboratoire de Chimie-Physique qui ont su créer une atmosphère faite de bonne entente et de bonne humeur, indispensable à la réalisation et à la poursuite d'un travail sérieux.

S O M M A I R E

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE - <i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>	
CHAPITRE I CHALEURS DE MELANGE	
I-1 INTRODUCTION ET PRINCIPE	3
I-2 REALISATION DE L'APPAREILLAGE . .	
a) - Equilibre de température avant mélange	5
b) - Présence de phase vapeur . .	7
c) - Reproductibilité	8
d) - Précision des mesures	10
I-3 METHODE D'EXPLOITATION DES THERMOGRAMMES	13
I-4 CONTRÔLE DU DISPOSITIF	17
a) - Mélange eau-méthanol	19
b) - Mélange benzène-cyclohexane .	19
c) - Mélange benzène-méthanol . .	20
I-5 CONCLUSION	21

CHAPITRE II	DETERMINATION DES MASSES VOLUMIQUES	
	VOLUMES DE MELANGE	23
II-1	DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ρ .	
	a) - Pycnomètre	24
	b) - Température	24
	c) - Pesées	25
II-2	PRECISION DES MESURES	
	a) - Evaluation de ρ réelle, avec correction rigoureuse de la pression de l'air	26
	b) - Erreur commise sur ρ	27
II-3	CONCLUSION	31

DEUXIEME PARTIE - *RESULTATS*

CHAPITRE III	RESULTATS EXPERIMENTAUX -	
	GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	32
III-1	ENTHALPIES D'EXCES h^E	33
III-2	ENTHALPIES MOLAIRES PARTIELLES	35
III-3	MASSES VOLUMIQUES, VOLUMES MOLAIRES, VOLUMES D'EXCES	37
III-4	ENERGIES A VOLUME CONSTANT u_V^E	40

CHAPITRE IV	REMARQUES CONCERNANT LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	43
-------------	--	----

TROISIEME PARTIE - *INTERPRETATION DES RESULTATS*

CHAPITRE V	MODELE DES SOLUTIONS IDEALES ASSOCIEES	47
V-1	ETUDE DES MELANGES ESTER ALCOOL A L'AIDE DU MODELE $A + B + A_2 + AB$	50
V-2	ENTHALPIE DE MELANGE	53
	a) - Réaction $A + A \rightleftharpoons A_2$	56
	b) - Réaction $A + B \rightleftharpoons AB$	57
V-3	CALCUL DE n_{A_2} , $n_{A_2}^o$ ET n_{AB}	
	a) - calcul de n_{A_2}	58
	b) - calcul de $n_{A_2}^o$	59
	c) - calcul de n_{AB}	60
CHAPITRE VI	MODELE DU QUASI-RESEAU D'APRES BARKER	66
VI-1	FONDEMENTS THEORIQUES	67
VI-2	APPLICATION DU MODELE DE BARKER	
	a) - Mélanges avec liaisons hydrogène	76
	b) - Mélanges sans liaisons hydrogène	79

VI-3	INTERPRETATION DES MELANGES ESTER-ALCOOL SUIVANT LE MODELE DE BARKER	83
a)	- Mélanges acétate d'éthyle- hexane,- cyclohexane	87
α	- Hypothèses	87
β	- Estimation des énergies de for- mation de contact	89
γ	- Conclusions	93
b)	- Mélanges acétate d'éthyle-alcools	
α	- Hypothèses	94
β	- Estimation des énergies de formation de contact	96
VI-4	CONCLUSIONS RELATIVES A L'UTILISATION DU MODELE DE BARKER POUR LES MELANGES ETUDIES	100
VI-5	REFLEXIONS SUR LE MODELE DE BARKER .	108
	CONCLUSION	112
	BIBLIOGRAPHIE	115

PRINCIPALES NOTATIONS UTILISEES

C_a, C_ℓ	:	capacités calorifiques
h_i°	:	enthalpie molaire standard de l'espèce chimique i
h_i	:	enthalpie molaire partielle de l'espèce chimique i
h^E (ou $h^E(x)$, ou h_p^E)	:	enthalpie molaire d'excès à pression constante (ici à 25°C)
Δh_{vap}	:	enthalpie molaire de vaporisation
Δh°	:	enthalpie molaire standard de réaction
$n_A, n_B, n_{A_2},$ n_{AB}	:	nombre de moles des espèces chimiques A, B, A ₂ , AB
N_{ik}^{AB}	:	nombre de contacts entre les contacts (i) de la molécule A et (k) de la molécule B
r_A ou r_B	:	nombre de sites du réseau occupés par une molécule A ou une molécule B
t	:	temps (s)
T	:	température (°K)
u_v^E	:	énergie d'excès à volume constant
$^*U_{kl}$	:	énergie du contact k-l
U_{kl}	:	énergie de formation de contact du contact k-l
v	:	volume molaire

v_2^E	:	volume molaire d'excès du composant 2
$v_2^{E, \infty}$	:	volume molaire d'excès à dilution infinie du composant 2 dans 1
x_A, X_A	:	Théorie des solutions idéales associées
	1	x_A : fraction molaire de l'espèce chimique vraie A
		X_A : fraction molaire du composant "A"
	2	Théorie de BARKER
		x_A : fraction molaire du composant "A"
		x_μ^i : paramètre lié au contact μ du composant i
z	:	coordinance du réseau
α	:	coefficient de dilatation thermique
κ	:	coefficient de compressibilité isotherme
λ_i^E	:	enthalpie molaire partielle d'excès du composant i
$\lambda_i^{E, \infty}$	:	enthalpie molaire partielle d'excès à dilution infinie du composant i
θ	:	température (°C)
ρ	:	masse volumique

I N T R O D U C T I O N

Une étude de la cinétique de réactions, dans différents solvants, est en cours au laboratoire. C'est ainsi que nous avons été amené à considérer les mélanges binaires des différents produits participant à ces réactions.

Etant donné la nature des réactions d'hydrolyse étudiées, nous avons été conduit à nous intéresser plus particulièrement aux mélanges alcools-esters.

La calorimétrie est un des moyens d'aborder l'étude des interactions moléculaires et ce, dans un domaine étendu de concentration. Cette méthode permet d'obtenir la chaleur de mélange qui est la résultante énergétique de toutes les interactions prenant naissance lors du mélange.

Au cours de l'étude calorimétrique entreprise, nous avons réalisé un dispositif calorimétrique simple et pratique, mais précis. D'autre part, nous avons également effectué, pour les mélanges étudiés, des mesures de masses volumiques.

Pour essayer d'établir des conclusions assez générales, nous avons considéré les mélanges binaires d'acétate d'éthyle d'une part, avec les alcools aliphatiques suivants : méthanol, éthanol, propanol n, butanol n, isopropanol, d'autre part avec les solvants : hexane, cyclohexane, tétrachlorure de carbone (nous avons également étudié les mélanges acétate de méthyle-méthanol et éthanol).

A l'aide des résultats obtenus, nous avons tenté de comprendre et d'expliquer quelques-unes des grandeurs d'excès des mélanges étudiés. Pour cela, nous avons examiné comment certains modèles de solutions - modèle des solutions idéales associées et modèle du quasi réseau - peuvent être utilisés pour une telle étude et quelle contribution ils apportent à la connaissance des interactions dans les mélanges esters-alcools.

REMARQUE

Ayant commencé ce travail en utilisant comme unité d'énergie la calorie, nous avons employé cette unité tout au long de cette étude. Le joule étant généralement utilisé, nous avons adopté l'équivalence suivante :

1 calorie = 4,184 joules.

Tous les tableaux et toutes les figures cités au cours de cette étude sont regroupés dans un fascicule séparé.

P R E M I E R E P A R T I E

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

C H A P I T R E I

INTRODUCTION

CHALEURS d e MELANGE

I-1 INTRODUCTION ET PRINCIPE

La calorimétrie est une des plus anciennes techniques d'investigation de la chimie. Elle est actuellement en plein développement, surtout grâce à l'utilisation de nouveaux matériaux et de nouvelles méthodes de détection. Il est permis d'attendre de la calorimétrie des renseignements utiles à une meilleure compréhension de la cinétique des réactions en solution. D'une façon plus particulière, elle nous donnera des renseignements précieux sur la structure des mélanges de deux liquides.

Dans cette optique, notre but immédiat était la construction d'un calorimètre adiabatique pour l'étude des chaleurs de mélange. Il n'existe pas de calorimètre universel et, pour chaque effet thermique que l'on désire mesurer, on doit adapter un appareillage particulier. Même pour la seule détermination des chaleurs de mélange, la liste des différents appareils utilisés correspond en fait aux différents travaux

effectués ; chaque auteur utilisant pratiquement son propre appareillage.

En 1964, ARMSTRONG (¹) a publié une mise à jour ainsi qu'un historique de la technique calorimétrique : on y trouvera un certain nombre de calorimètres. Mais on peut aussi mentionner une grande quantité de calorimètres ou dispositifs calorimétriques : (² à ¹⁸). Cependant, si certains sont très précis (¹⁴ à ¹⁸), la plupart de ces calorimètres sont soit coûteux, soit délicats à réaliser. Pour notre part, nous voulions avoir à notre disposition un appareillage pratique et d'une bonne précision permettant d'obtenir facilement un grand nombre de données expérimentales. C'est ce que nous avons tenté de réaliser.

Le principe de notre appareillage est le suivant. Nous suivons directement la température du fluide. Pour cela, une sonde thermométrique plonge dans le liquide et permet de suivre l'évolution thermique du fluide pendant le mélange et pendant l'étalonnage électrique. Ceci permet de tracer des courbes $\theta = f(t)$ représentant les variations de température en fonction du temps.

Afin que la quantité de chaleur mesurée ne corresponde qu'au mélange des deux produits et qu'aucun autre phénomène ne vienne perturber le mélange, nous nous sommes imposé comme conditions :

1 - que les deux produits soient à la même température avant le mélange et que le mélange soit le plus rapide possible.

2 - que les phases vapeur soient éliminées le plus possible.

3 - que les mesures soient reproductibles

4 - que les quantités de chaleur soient déterminées avec précision.

I-2 REALISATION DE L'APPAREILLAGE

Nous avons essayé de réaliser pratiquement les conditions précédentes.

a) - Equilibre de température avant mélange

Pour que les liquides soient à la même température avant le mélange, l'un des liquides "plonge" dans l'autre et chaque liquide est agité séparément, pour faciliter l'équilibre thermique.

Le liquide I (voir description de l'appareil figure 1) est placé dans un vase en nylon extra fin A, le liquide II dans un cylindre en laiton B plongeant dans le premier liquide. Le fond du cylindre en laiton est constitué par une feuille de papier d'aluminium extra fin C. Cette feuille d'aluminium est maintenue en place par une bague filetée D, et l'étanchéité est assurée par deux rondelles de téflon.

Aluminium et laiton ayant une grande conductibilité thermique, l'équilibre de température est très vite réalisé :

en 1 à 2 minutes. Ce temps a été vérifié en faisant des "essais à blanc", c'est-à-dire en mettant un même liquide dans le cylindre en laiton et dans le vase en nylon : il n'y a, au bout de 2 minutes de mise en équilibre thermique des deux liquides, aucun effet thermique mesurable. Cette mise en équilibre thermique est facilitée par le fait que les produits sont conservés à la même température, celle de travail, et l'appareillage est placé dans une salle thermorégulée (à 25°C pour toutes nos mesures).

Il résulte du choix des matériaux et de la conception des accessoires que l'ensemble liquide plus accessoires prend rapidement une température homogène.

Le mélange est réalisé rapidement par déplacement vertical de l'agitateur F qui découpe le fond en aluminium du cylindre B et, grâce à la double agitation, le temps de mélange est certainement très réduit.

REMARQUES

Les fuites par conduction sont éliminées le plus possible par des manchons en nylon sur les agitateurs en laiton. La résistance chauffante et la sonde ont également des supports isolants solidaires du couvercle en nylon. Le vase en nylon sert également d'isolant, grâce à sa faible conductibilité thermique.

Le tout plonge dans un vase Dewar, lui-même, dans une enveloppe en polystyrène expansé contenue dans un cylindre métallique.

Par rapport aux phénomènes mesurés, qui sont très rapides, on peut considérer que le calorimètre est adiabatique. Cependant, les fuites ne sont pas totalement éliminées, ne

serait-ce que celles se produisant inévitablement par les fils électriques de la sonde et de la résistance chauffante.

b) - Présence de phase vapeur

Pour éviter la présence de phase vapeur au-dessus des liquides, la méthode la plus couramment utilisée consiste à éliminer l'espace "nuisible" au-dessus de chaque liquide, par l'emploi de mercure. Il est difficile, avec notre type de calorimètre, d'utiliser du mercure, par suite, surtout de l'augmentation importante de la capacité calorifique des accessoires par rapport à celle des liquides (¹⁹).

La présence d'une phase vapeur au-dessus de chaque liquide avant mélange donne naissance à des phénomènes qui se superposent au phénomène principal, et qui parfois ne sont pas négligeables (²⁰) : mélange en phase vapeur, mais surtout évaporation qui provoque un effet thermique.

Pour notre part, nous avons réduit la phase vapeur en diminuant au maximum le rapport : volume de la phase vapeur sur volume de liquide. Afin de tenir compte des volumes de vapeur restants, nous avons utilisé la méthode de Mc GLASHAN (²⁰). Cette méthode permet de corriger l'enthalpie d'excès mesurée, à partir des enthalpies de vaporisation de chaque corps pur. Ces corrections sont possibles dans le cas de notre calorimètre, puisque nous connaissons parfaitement le volume respectif des liquides et de l'espace vapeur au-dessus de ces liquides. Pour tous les mélanges étudiés, les corrections ont été faites.

c) - Reproductibilité

La reproductibilité des mesures dépend des conditions expérimentales et de la détermination graphique des écarts de température à partir des courbes $\theta = f(t)$.

Pratiquement, le mélange des deux liquides se fait toujours dans les mêmes conditions, l'agitateur F reprend sa position après découpage du fond en aluminium. Le vase A et le cylindre B se vissent séparément, chacun sur son support ; ils occupent ainsi toujours la même position l'un par rapport à l'autre. Il en est de même pour la résistance chauffante. Ainsi, la masse en eau "efficace" du calorimètre, pour une même quantité de liquide reste rigoureusement identique d'un essai à l'autre, aussi bien au cours du mélange que de l'étalonnage électrique. Ces conditions étant respectées, nous obtenons effectivement des courbes $\theta = f(t)$ parfaitement reproductibles. Un exemple de cette reproductibilité est donné par le tableau I : où sont regroupés les résultats pour des mélanges eau-méthanol. La longueur d , exprimée en millimètres, est la longueur entre l'origine des courbes $\theta = f(t)$ et l'ordonnée à l'origine de la tangente d'inflexion à ces courbes - voir figure 2.

Cependant, les courbes $\theta = f(t)$ présentent un maximum et un point d'inflexion plus ou moins marqué (voir courbes $\theta = f(t)$ expérimentales - figure 3). Nous avons constaté expérimentalement que la tangente à ces courbes, au point d'inflexion, était plus caractéristique que le maximum pour la comparaison, entre elles, de ces courbes,

c'est-à-dire que, pour un grand nombre d'essais identiques, le tracé de cette tangente est beaucoup plus reproductible que la position exacte du maximum (voir figure 2 et tableau I).

Empiriquement, nous avons essayé de réduire le pic et le point d'inflexion de la courbe en diminuant la masse des accessoires et surtout celle du vase en nylon.

En effet, la masse des accessoires métalliques ayant été réduite au minimum compatible avec une certaine rigidité, on montre que la forme des courbes $\theta = f(t)$ - voir figure 4 - entre C et D dépend essentiellement des caractéristiques du vase à réaction.

C'est effectivement ce vase qui offre la plus grande surface de contact, donc d'échange, avec la solution. Pour différents vases à réaction essayés, nous avons constaté que, pour une même quantité de calories mise en jeu, l'écart δh entre la courbe effective et la courbe idéale CD', pour t donné, croît avec la valeur

$$P = m \cdot c_p \cdot \lambda$$

où m est la masse du vase

c_p la chaleur massique

λ la conductibilité thermique du matériau qui le constitue.

Le tableau II résume les résultats obtenus.

En fait, pour des matériaux ayant des propriétés physiques voisines, et pour une solution donnée, l'importance de la masse m est prépondérante. C'est ainsi que nous avons été amené à utiliser finalement un vase à réaction en

polyamide type nylon, extra fin, ($< 8/10$ de millimètre), donc très léger (≈ 3 g). Avec ce vase, pour la plupart des solutions étudiées, les courbes $\theta = f(t)$ obtenues sont du type de celle de la figure 4 (A B C D en trait plein).

Ces résultats confirment le fait que la masse en eau doit être la plus faible possible devant celle des liquides : on pourrait peut-être, alors, expliquer la présence d'un pic très marqué sur les courbes obtenues à l'aide de calorimètres, utilisant du mercure (²¹), par la différence de capacité calorifique relativement importante des accessoires vis-à-vis de celle du liquide.

d) - Précision des mesures

La précision sur la détermination des quantités de chaleur dépend, en grande partie, de l'étalonnage électrique.

La résistance chauffante nécessaire à l'étalonnage est située dessous le cylindre en laiton, au centre du vase en nylon, ceci afin d'avoir les deux "sources de chaleur" (celle due au mélange et celle due à l'effet Joule) "situées" au même endroit. Cette condition est importante si l'on veut comparer ces deux effets thermiques. D'autre part, le fil résistant est un fil très fin bobiné (de façon non inductive) à l'extérieur de son support (en verre très fin) : ainsi, l'effet thermique, au cours de l'étalonnage électrique, est produit au sein même du liquide. "L'inertie thermique", due au passage des calories de la résistance chauffante à la solution est réduite au maximum.

Après chaque mélange, nous produisons, par effet Joule, une quantité de chaleur telle que les courbes $\theta = f(t)$ correspondant au mélange et à l'étalonnage soient les plus semblables possible, quant à leur forme et à l'intensité des effets observés.

Le moyen de détection est une sonde à résistance de platine qui constitue l'un des bras d'un pont de Wheatstone (sonde et pont T.E.L.E.C.). La tension de déséquilibre de ce pont est enregistrée en fonction du temps, à l'aide d'un enregistreur galvanométrique, (SEFRAM) : l'ensemble du dispositif a été vérifié au point de vue fidélité en température, c'est-à-dire équilibre identique pour une même température. Pour cela, nous avons utilisé un ultrathermostat (type HÖPPLER) au 1/1000 et un thermomètre de précision. La sonde est étalonnée par le constructeur entre 24 et 29°C. La température indiquée par ce dispositif est une fonction linéaire de la température dans ce domaine de température - pratiquement de 0 à 30°C.

Pour les écarts de température mesurés - environ 1 à 3° en moyenne - la sensibilité du dispositif est satisfaisante : les écarts sont obtenus en mesurant des longueurs de 150 à 200 millimètres avec la sensibilité de $8,3_3 \cdot 10^{-3} \text{°C}$ par millimètre.

Nous avons donc réalisé un premier calorimètre de ce type. Cependant, afin d'améliorer la partie mécanique (agitateurs) d'une part, afin de réduire la masse des liquides utilisés d'autre part, nous avons réalisé un nouveau calorimètre. Ce nouveau dispositif donnant des thermogrammes

différents de ceux obtenus avec l'appareillage initial, la même méthode graphique de détermination des écarts de température $\Delta\theta$ (méthode des tangentes)* conduirait à des valeurs de h^E différant d'environ 4 % d'un calorimètre à l'autre. Bien qu'en calorimétrie, une telle approximation soit assez courante (entre différents auteurs, pour un même mélange, les résultats diffèrent quelquefois de 10 %), nous avons essayé, à partir des thermogrammes, donnés par chaque appareillage, d'obtenir avec les deux appareillages, des résultats semblables.

Pour cela, nous avons cherché une méthode d'exploitation des thermogrammes.

* N.B. -

Nous désignons par "méthode des tangentes" la construction graphique indiquée sur la figure 2. Cette méthode consiste à tracer les tangentes d'inflexion aux courbes $\theta_e(t)$ et $\theta_m(t)$. Les ordonnées à l'origine de ces tangentes sont des grandeurs proportionnelles aux écarts de température réels $\Delta\theta$. En fait, ici, on confond ces longueurs et ces écarts.

I-3 METHODE D'EXPLOITATION DES THERMOGRAMMES

Le principe des deux calorimètres étant identique, il est apparu que la forme des thermogrammes obtenus dépendait des conditions d'agitation et de la "vitesse de libération des calories" (aussi bien dans le cas du mélange, que de l'étalonnage électrique). Aucune étude systématique n'a été faite dans ce sens. Cependant, nous avons constaté, pour un même mélange et la même quantité de chaleur mise en jeu, que la forme des courbes $\theta = f(t)$ variait quand on utilisait des cylindres en laiton de différents diamètres ou des agitateurs de différentes formes et également quand on faisait varier la vitesse d'agitation. Nous avons pensé que la variation de ces différents éléments influencerait directement sur la rapidité de dissipation des calories au sein du liquide.

Ces constatations nous ont conduit à faire l'hypothèse empirique suivante : la forme des courbes dépend particulièrement du mode de production des calories, c'est-à-dire en fait de la vitesse de libération des calories au sein de la solution.

Nous avons constaté également que la forme des courbes $\theta = f(t)$ dépendait aussi du rapport C_a/C_ℓ entre la capacité calorifique C_ℓ du liquide et celle C_a des accessoires - les accessoires comprenant tout ce qui est en contact avec le liquide : vase à réaction, agitateurs, support de la résistance chauffante, sonde -. Comme nous l'avons vu précédemment, nous avons réussi empiriquement, en faisant

varier la masse des accessoires et en utilisant différents matériaux, à obtenir des formes de courbes $\theta = f(t)$ semblables à la courbe A B C D (fig. 4), pour un mélange et l'étalonnage consécutif et ce, pour différents essais.

Nous avons supposé, alors, que toutes choses égales par ailleurs (rapport C_a/C_l , vitesse d'agitation, quantité de chaleur mise en jeu...) deux courbes $\theta = f(t)$ obtenues, l'une au cours d'un mélange, l'autre au cours d'un étalonnage électrique, se différencieraient essentiellement par "un temps" de libération de calories; cette différence se traduisant par des tangentes initiales à ces courbes (au temps $\theta = 0$) ayant des pentes différentes. L'étalonnage idéal consisterait à obtenir, lors d'un étalonnage par effet JOULE une courbe $\theta = f(t)$ absolument identique à celle obtenue au cours du mélange. Expérimentalement, cela est difficilement réalisable, aussi nous nous sommes employé à obtenir pour chaque mélange un thermogramme d'étalonnage assez semblable à celui obtenu lors du mélange. Généralement, nous avons obtenu des courbes identiques à celles schématisées sur la figure 2.

Nous avons fait les hypothèses suivantes concernant deux courbes d'allure semblable obtenues au cours du mélange $\theta_m(t)$ et au cours de l'étalonnage $\theta_e(t)$, correspondant à des quantités de chaleur respectives Q_{mel} et Q_{etal} , (pour chacune de ces quantités de chaleur, nous aurons une courbe de refroidissement $\theta_r(mél)$ et $\theta_r(étal)$).

1) - les maximums (P et n) de chacune de ces courbes se trouvent respectivement sur la courbe de refroidissement correspondante $\theta_r(\text{mél})$ et $\theta_r(\text{étal})$ (ces maximums (P et n) sont relatifs à des quantités de chaleur différentes mises en jeu pendant des temps différents).

2) - Ces courbes de refroidissement relatives au mélange et à l'étalonnage obéissent à la même loi de fuite des calories.

3) - les courbes $\theta_m(t)$ et $\theta_e(t)$ sont, au delà de leur maximum, sensiblement confondues avec les courbes $\theta_r(t)$. De plus, la courbe $\theta_r(t)_{\text{étal}}$ relative à l'étalonnage est sensiblement confondue avec la tangente d'inflexion à $\theta_e(t)$ jusque dans un domaine assez proche du maximum.

Nous avons donc admis que l'on peut écrire, pour t donné dans un domaine très proche des maximums des courbes θ - entre A et B dans le cas de la figure 2 -, la relation :

$$\frac{\theta_r(t)_{\text{mél}} - \theta_0}{\theta_r(t)_{\text{étal}} - \theta_0} = \frac{Q_{\text{mél}}}{Q_{\text{étal}}} \quad \text{I(1)}$$

connaissant la quantité de chaleur $Q_{\text{étal}}$ libérée par effet JOULE, on connaîtra facilement la quantité de chaleur $Q_{\text{mél}}$ mise en jeu par le mélange.

Nous préconisons donc la construction graphique indiquée sur la figure 2 et, si l'on admet la relation I(1), nous aurons l'égalité des rapports α_1 et α_2 respectivement aux temps t_A et t_B :

$$\alpha_1 = \frac{AP}{Ap} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{BN}{Bn}$$

soit $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha$

I(2)

— α étant le rapport des quantités de chaleur mise en jeu dans le mélange (numérateur) et au cours de l'étalonnage (dénominateur) —

Effectivement, pour la plupart des essais effectués, l'écart entre α_1 et α_2 n'excède pas 0,5 % de la valeur α moyenne.

Cette méthode graphique nous a permis d'obtenir des résultats semblables à partir de deux calorimètres différents quant à leur réalisation. Avec un mélange binaire donné — ici acétate d'éthyle-butanol n —, dans un domaine de fractions molaires allant de 0 à 1, la "méthode des tangentes" appliquée aux thermogrammes obtenus avec les deux calorimètres donne un écart systématique de l'ordre de 4,5 % sur la valeur des enthalpies d'excès.

Si l'on compare les valeurs des enthalpies d'excès obtenues avec les deux méthodes, la méthode proposée ici réduit cet écart à 2 %. Avec le premier calorimètre, cette méthode donne, par rapport aux valeurs obtenues avec la "méthode des tangentes", des valeurs de h^E systématiquement plus élevées de 1 % ; avec le deuxième calorimètre, les valeurs de h^E sont systématiquement moins grandes de 1,5 %. La figure 5 résume schématiquement ces résultats et permet de

comparer la méthode proposée et la "méthode des tangentes" appliquée aux thermogrammes obtenus à l'aide de deux calorimètres.

I-4 - CONTRÔLE DU DISPOSITIF

Les quantités de liquides utilisées sont relativement grandes - 1 à 30 g - on a leur masse avec une grande précision, et même pour des liquides volatils, on peut considérer l'erreur relative sur ce poids, due à l'évaporation, comme négligeable.

Connaissant le volume de chacun des récipients A et B, donc dans chaque cas les volumes respectifs des phases liquide et gazeuse, on peut effectuer la correction due au terme d'enthalpie de vaporisation. Nous avons pour cela utilisé la méthode préconisée par Mc GLASHAN ⁽²⁰⁾.

L'enthalpie d'excès est donnée par l'expression

$$h^E = \frac{\Delta H_M - \Delta H_{vap}}{\sum N_i} \quad I \quad (3)$$

où ΔH_M est la quantité de chaleur mise en jeu, à pression constante, au cours du mélange et consécutive à la non idéalité de la solution.

ΔH_{vap} est la quantité de chaleur mise en jeu par la vaporisation partielle qui accompagne le mélange par suite de l'existence d'une phase vapeur

$\sum N_i$ est le nombre total de moles du mélange.

En première approximation, on peut considérer que l'erreur commise sur h^E est essentiellement celle commise sur le rapport

$$\frac{\Delta H_M}{\Sigma n_i}$$

La quantité ΔH_M est obtenue à partir de l'expression

$$\Delta H_M = K.v^2.\Delta t.\alpha \quad I \quad (4)$$

(conséquence et du montage électrique utilisé pour l'étalonnage électrique et du mode d'interprétation des thermogrammes)
où K est une constante qui dépend de la résistance chauffante et du montage électrique du circuit d'étalonnage.

v est une tension

Δt est le temps de passage du courant dans la résistance chauffante.

α est le facteur d'étalonnage donné par la relation I (2);
compte tenu des erreurs relatives pour chaque terme du rapport

$$\frac{\Delta H_M}{\Sigma n_i}$$

un calcul d'erreur indique que l'erreur relative maximum sur h^E est de l'ordre de 1,5 %

Nous avons vérifié la qualité de notre dispositif expérimental et de la méthode d'exploitation des courbes $\theta = f(t)$ proposée, par comparaison de nos résultats à 25°C, avec les résultats de différents auteurs, à la même température.

Dans tous les cas, la concordance de nos valeurs avec celles de la littérature est très satisfaisante. Comme élément de comparaison, nous avons utilisé les binaires suivants : eau-méthanol, benzène-cyclohexane, benzène-méthanol.

a) - Mélange eau-méthanol

Nous avons étudié peu de mélanges mettant en jeu des effets exothermiques, au cours de ce travail.

Cependant, il nous a paru intéressant de voir si notre dispositif pouvait convenir à l'étude de tels mélanges.

Le tableau III permet de comparer, pour différentes fractions molaires en méthanol, les valeurs d'enthalpies d'excès que nous trouvons, avec celles données par BENJAMIN et BENSON ⁽²²⁾ d'une part, et celles de R.L. LAMA et B.C.I. LU ⁽²³⁾ d'autre part - figure 6 -

b) - Mélange benzène-cyclohexane

Il existe dans la littérature, pour ce binaire, un grand nombre de valeurs ^(12, 24-35, 9). Au voisinage de la fraction molaire en benzène, correspondant au maximum de la courbe d'enthalpie, il existe entre les valeurs extrêmes un écart de l'ordre de 10 %. Cependant, nos valeurs sont en accord avec les valeurs les plus récentes : plus particulièrement avec celles de LUNDBERG ⁽³²⁾, BENSON et coll. ⁽³³⁾, WOYCICKI et SADOWSKA ⁽³⁴⁾ et VESELÝ et PICK ⁽³⁵⁾. Pour des fractions molaires en benzène comprises entre 0,25 et 0,9, l'écart entre ces valeurs-là et les nôtres n'excède pas 2 %

(fig. 7). Le tableau IV donne nos valeurs de h^E calculées après mise en équation de la courbe expérimentale $h^E(x)$, par la méthode des moindres carrés, pour des valeurs déterminées de la fraction molaire x en benzène. On peut comparer, à l'aide de ce tableau, nos valeurs avec celles obtenues avec les appareils les plus précis utilisés dans d'autres laboratoires. On constate que, surtout au voisinage de concentrations équimolaires, l'accord est très satisfaisant.

c) - Mélange benzène-méthanol

REMARQUE

Ce binaire est très intéressant, car méthanol et benzène ont des pressions de vapeur sensiblement différentes et il peut servir de moyen de comparaison pour vérifier un dispositif calorimétrique. Les valeurs que nous trouvons pour ce mélange sont en accord avec celles de différents auteurs (29, 35-40). Nos valeurs sont cependant légèrement supérieures de 1 à 2 % à celles obtenues en faisant la moyenne des valeurs de la littérature pour des fractions molaires correspondantes (fig. 8). Le tableau V regroupe nos valeurs expérimentales en fonction de la fraction molaire en méthanol.

I-5 CONCLUSION

Nous avons réalisé un dispositif très simple. Sa caractéristique est de suivre directement la température du fluide et de pouvoir comparer directement, dans les mêmes conditions, deux effets thermiques - mélange et effet JOULE.

Malgré sa grande simplicité, sa réalisation a nécessité un important travail expérimental et une minutieuse mise au point. Chaque modification de géométrie, de matériau, de type d'agitation étant éprouvé par une série de mesures. Pratiquement le choix de la forme de chaque accessoire, ainsi que du matériau, pour chacun d'eux, résulte de l'expérience.

La détermination graphique des écarts de température, à partir des thermogrammes, a fait l'objet d'un travail important afin de comprendre sur le plan théorique la forme de ces thermogrammes et de donner une meilleure méthode d'exploitation des courbes $\theta = f(t)$.

Malheureusement, ce travail n'a pas permis encore d'obtenir une méthode rigoureuse et celle que nous proposons, inspirée des premiers résultats obtenus, reste cependant pour l'instant empirique. Toutefois, moyennant ce travail expérimental d'une part, cette méthode graphique d'autre part, nous avons pu obtenir des résultats qui sont très satisfaisants, comparés à ceux donnés par de nombreux calorimètres de type différent, et souvent de technique très élaborée.

Toutefois, notre dispositif est mal adapté à la mesure de faibles quantités de chaleur. Pour étudier les solutions très diluées, nous devrons, soit le modifier très profondément, soit adopter un autre type de calorimètre.

D'autre part, l'existence de phase vapeur, même de faible volume, n'est pas compatible avec des mesures d'une très haute précision.

Depuis peu de temps, les calorimètres à dilution ont pris une grande extension : ils sont capables de "grandes performances" dans tous les domaines de concentrations, plus particulièrement en solution diluée. Ce type d'appareil est tout spécialement utilisé avec succès dans deux laboratoires : celui de Mc GLASHAN (¹⁶) et celui de BENSON (¹⁴), et sous l'impulsion de ces auteurs, une sorte de compétition s'est établie entre quelques laboratoires (¹⁴⁻¹⁸) afin d'obtenir des chaleurs de mélange de plus en plus précises. A l'initiative de Mc GLASHAN (¹⁶) le mélange binaire recommandé pour le contrôle des calorimètres est le mélange hexane-cyclohexane.

Nous n'avons pas utilisé ce binaire de référence, car les effets thermiques que nous avons à mesurer sont plus élevés (≈ 4 fois plus élevés). Or, il est préférable (⁴¹) de contrôler un appareillage avec un couple de produits donnant des chaleurs de mélange du même ordre de grandeur que celles que l'on veut étudier.

C H A P I T R E I I

DETERMINATION d e s M A S S E S V O L U M I Q U E S

VOLUMES de MELANGE

Parallèlement à la détermination des chaleurs de mélange, nous avons fait, pour chaque mélange étudié, des mesures de masses volumiques. Ces grandeurs sont très importantes parce que, relativement faciles à déterminer, elles permettent d'autre part d'obtenir les volumes d'excès. Or, la connaissance des volumes d'excès aide à la compréhension des phénomènes d'association en phase liquide et leur détermination apparaît comme complémentaire de celle des enthalpies d'excès. Nous expliquerons rapidement la méthode utilisée au laboratoire (⁴²) et nous verrons à quelles grandeurs elle donne accès.

Nous désignerons dans tout ce qui suit les masses volumiques par la lettre ρ .

II-1 DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ρ a) - Pycnomètre

Nous avons utilisé un pycnomètre à capillaire réalisé au laboratoire (⁴²). Son volume est d'environ 10 cm³. Son capillaire très fin comporte un trait de repère, le remplissage et la vidange se font à l'aide d'une seringue et d'une aiguille très fine. Le capillaire réduit le plus possible les risques d'évaporation lors du remplissage et lors de la mise en température.

A cause des risques d'évaporation au rodage, et de pollution de la solution par le liquide du bain thermorégulé qu'il évite, ce type de pycnomètre nous a paru préférable au pycnomètre de type GAY-LUSSAC.

b) - Température

Comme pour les enthalpies d'excès, toutes les déterminations ont été faites à 25°C. Cette température a été obtenue par l'emploi d'un ultrathermostat (deux thermostats en série : type Höppler avec lequel on doit pouvoir obtenir le 1/1000 de degré).

En fait, nous sommes parvenus à une stabilité de l'ordre de 2 à 3/1000 de degré en un point de la cuve. Pour atteindre ce résultat, toutes les manipulations sont réalisées dans une salle thermorégulée à 25°C $\pm$ 1 environ. L'eau d'alimentation du circuit de refroidissement du thermostat primaire passe par un dispositif à niveau constant

dans le but de pallier les irrégularités de débit. Après une attente suffisante, on ajuste le niveau du liquide dans le pycnomètre. Pour cela, on utilise un dispositif ⁽⁴²⁾ grâce auquel il est possible de réaliser très aisément cette opération depuis l'extérieur, à l'aide d'une seringue hypodermique. Il n'en résulte aucune perturbation thermique, ni pour le bain régulé, ni pour le pycnomètre et son contenu.

c) - Pesées

Nous avons utilisé la méthode classique de détermination de ρ à l'aide d'un pycnomètre étalonné avec de l'eau, c'est-à-dire que la masse volumique est donnée par :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

où $m = m_{Vl} - m_V$

$$V = \frac{W_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{m_{VH_2O} - m_V}{\rho_{H_2O}^{25}}$$

d'où $\rho = \rho_{H_2O}^{25} \frac{m_{Vl} - m_V}{m_{VH_2O} - m_V}$ II (1)

avec m_{Vl} : masse du pycnomètre avec la solution
 masse verre + liquide
 m_V : masse du verre (du pycnomètre)
 m_{VH_2O} : masse du verre + eau

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{25}$: masse volumique de l'eau à 25°C = 0,9970₄₄ g (cm³)⁻¹

Les pesées sont faites à l'aide d'une balance Mettler (B 6) de portée maximum 100 g avec possibilité d'apprécier le 1/100 de mg.

II-2 PRECISION DES MESURES

a) - Evaluation de ρ réelle, avec correction rigoureuse de la poussée de l'air

La formule II (1) ne tient pas compte de la poussée d'Archimède s'exerçant sur le pycnomètre et sur les poids de la balance. Les calculs montrent que l'erreur ainsi faite porte sur la 4ème décimale et que la précision des mesures en est affectée, (erreur : $\approx 3 \cdot 10^{-4}$).

La relation suivante a été établie (⁴²) en tenant compte de la poussée de l'air qui s'exerce à la fois sur les poids de la balance et sur les masses pesées.

$$\rho_{\text{réelle}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\frac{\frac{m'_{\text{V}\ell}}{m'_{\text{V}}} \times \frac{1 - \rho_{\text{air}}/\rho_{\text{V}}}{1 - \rho_{\text{air}}/\rho_{\text{V}\ell}} - 1}{\frac{m'_{\text{VH}_2\text{O}}}{m'_{\text{V}}} \times \frac{1 - \rho_{\text{air}}/\rho_{\text{V}}}{1 - \rho_{\text{air}}/\rho_{\text{VH}_2\text{O}}} - 1}}{\quad} \quad \text{II (2)}$$

où ρ_{air} est la masse volumique de l'air au moment de la pesée
 ρ_v est la masse volumique du verre qui a servi à faire le pycnomètre
 $\rho_{v\ell}$ est la masse volumique de l'ensemble pycnomètre plus liquide
 ρ_{vH_2O} est la masse volumique de l'ensemble pycnomètre plus eau
 ρ_{H_2O} est la masse volumique de l'eau
 $m'_v, m'_{v\ell}, m'_{vH_2O}$ sont les masses affichées sur la balance.

Les différentes grandeurs intervenant dans la relation II (2) ont été appréciées ou déterminées au cours d'un travail antérieur (⁴²) (tableau VI).

b) - Erreur commise sur ρ

L'expression donnant ρ comporte en fait plusieurs termes déterminés expérimentalement. Autrement dit, l'erreur sur ρ dépendra essentiellement de l'erreur commise sur :

$m_{v\ell}, h, m_v, m_{vH_2O}, \rho_v, c_2$

c_2 est le volume intérieur du pycnomètre et l'on a

$$\rho_{vH_2O} = \frac{m_{vH_2O}}{c_2}$$

ou
$$\rho_{v\ell} = \frac{m_{v\ell}}{c_2}$$

$$\text{ici } c_2 = 14,080 \text{ cm}^3$$

Si l'on écrit la différentielle totale exacte de ρ par rapport à toutes ces variables, on trouve que l'écart sur ρ est donné par

$$\Delta\rho \approx \left(\frac{\partial\rho}{\partial m_{VL}} \right) \Delta m_{VL} + \left(\frac{\partial\rho}{\partial h} \right) \Delta h + \left(\frac{\partial\rho}{\partial m_V} \right) \Delta m_V \\ + \left(\frac{\partial\rho}{\partial \rho_V} \right) \Delta \rho_V + \left(\frac{\partial\rho}{\partial c_2} \right) \Delta c_2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial m_{VH_2O}} \right) \Delta m_{VH_2O} \quad \text{II (3)}$$

Le calcul des différentiels dérivés partielles, à partir de l'équation II (2) est long : nous avons donc calculé ces dérivées partielles, numériquement, en faisant varier chaque grandeur séparément, pour une valeur donnée de ρ (ce calcul numérique est facilité par l'utilisation d'un calculateur).

On trouve à partir des valeurs suivantes :

$$\rho = 0,9970_{44} \text{ g (cm}^3\text{)}^{-1} ; m_{VL} = 19,1125_0 \text{ g} ; h = 73,705 \text{ cm} ;$$

$$m_V = 12,5414_5 \text{ g} ;$$

$$\rho_V = 2,16 \text{ g (cm}^3\text{)}^{-1} ; m_{VH_2O} = 20,7790_0 \text{ g} ; c_2 = 14,08_0 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{\text{calculée}} = 0,7953_{36} \text{ g (cm}^3\text{)}^{-1} \quad \rho_{VH_2O} = 1,472 \text{ g (cm}^3\text{)}^{-1}$$

les valeurs des différentielles :

$$\frac{\delta \rho}{\delta h} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ par cm} ; \frac{\delta \rho}{\delta m_{V\ell}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ par } 1/10 \text{ mg}$$

$$\frac{\delta \rho}{\delta \rho_V} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ par } 1/10 \text{ unité de } \rho_V \quad \frac{\delta \rho}{\delta m_V} = - 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ par } 1/10 \text{ mg}$$

$$\frac{\delta \rho}{\delta c_2} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ par } 1/10 \text{ cm}^3 \quad \frac{\delta \rho}{\delta m_{VH_2O}} = 9,70 \cdot 10^{-6} \text{ par } 1/10 \text{ mg}$$

En admettant que l'on obtienne les différentes grandeurs avec la précision suivante :

$$\Delta m_{V\ell} = 1/10 \text{ mg} ; \quad \Delta h = 5 \text{ mm} ; \quad \Delta m_V = 1/10 \text{ mg}$$

$$\Delta \rho_V = 0,1 \text{ g. (cm}^3\text{)}^{-1} ; \quad \Delta c_2 = 1/10 \text{ cm}^3 ; \quad \Delta m_{VH_2O} = 1/10 \text{ mg}$$

(c'est-à-dire avec essentiellement, pour chaque pesée, une erreur de pesée de 1/10 mg) ; à partir de II (3), on trouve

$$\Delta \rho \neq 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ g. (cm}^3\text{)}^{-1}$$

$$\text{et} \quad \frac{\Delta \rho}{\rho} \neq 1,00 \cdot 10^{-4}$$

REMARQUE IMPORTANTE

Il est intéressant de comparer l'erreur expérimentale commise sur ρ_{sc} obtenue sans correction de poussée de l'air et celle commise sur $\rho_{réelle}$, compte tenu de la poussée de l'air.

Pour $\rho_{\text{réelle}}$ II (2), quand on tient compte de la poussée de l'air, l'erreur réelle relative est de l'ordre de 10^{-4} .

Pour ρ_{SC} II (1), le calcul d'erreur rigoureux indique que l'erreur relative est de l'ordre de $3,4 \cdot 10^{-6}$.

L'erreur est dans ce dernier cas presque 100 fois plus petite. Or, nous avons vu que, si l'on ne tient pas compte de la poussée de l'air, l'erreur commise est systématiquement de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$. Malheureusement, il faut ici préférer à une erreur d'origine expérimentale très faible sur une grandeur inexacte, une erreur presque 100 fois plus grande sur une grandeur réelle.

Nous avons négligé, dans tout ce qui précède, l'erreur commise pour la détermination de la masse volumique $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{25}$ de l'eau, en considérant que cette grandeur (trouvée dans la littérature) est connue avec une grande précision et que l'erreur commise lors de son évaluation est très faible devant celles que nous rencontrons dans le calcul de ρ .

II-3 CONCLUSION

La technique adoptée pour déterminer les masses volumiques est très fastidieuse, elle demande un travail très long, d'une extrême minutie et d'une grande propreté. Pour toutes les valeurs de ρ nous avons fait trois déterminations à chaque concentration.

Cependant, si cette technique est intéressante pour la détermination des masses volumiques, elle l'est beaucoup moins quand l'on veut les volumes d'excès. D'autant plus que l'erreur commise sur ρ (ici $\approx 10^{-4}$) doit être la plus faible possible si l'on veut obtenir, avec une bonne précision, les valeurs de v^E (voir plus loin paragraphe III-3).

Il apparaît que la dilatométrie (⁴⁴⁻⁴⁶) donne d'excellents résultats, en donnant accès directement aux volumes d'excès. C'est cette méthode que nous pensons utiliser à l'avenir. En effet, elle semble indispensable dans le cas de volumes d'excès très faibles.

D E U X I E M E P A R T I E

R E S U L T A T S

C H A P I T R E I I I

RESULTATS EXPERIMENTAUX

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

L'expérience nous a permis d'obtenir directement les enthalpies d'excès par calorimétrie d'une part, les masses volumiques par la méthode du pycnomètre d'autre part.

Il existe à notre connaissance très peu de travaux concernant les chaleurs de mélange d'esters avec des alcools (^{37, 47}) ou avec d'autres solvants (¹¹). Il se peut donc et nous pensons que l'étude systématique que nous entreprenons débouche sur des résultats nouveaux.

Les produits utilisés ont été choisis parmi ceux du commerce pour leur maximum de pureté. Leur degré de pureté a été vérifié par chromatographie. Le tableau VII indique la provenance des produits, la masse volumique et l'indice de réfraction, déterminés pour chacun d'eux. Le tableau VIII regroupe les grandeurs ou constantes utilisées, les masses molaires M , les pressions de vapeur p_0 à 25°C, les enthalpies de vaporisation Δh_{vap} à 25°C pour les corps purs.

Les valeurs de p_0 et Δh_{vap} , qui sont en général interpolées à partir des valeurs de la littérature, ne constituent en fait qu'un ordre de grandeur. En effet, les valeurs trouvées dans les différentes tables de constantes présentent une telle dispersion qu'il est difficile d'obtenir ces grandeurs avec une bonne précision, à une température donnée. Cependant, il convient de remarquer qu'elles ne servent qu'à exprimer un terme correctif enthalpique, dû à la vaporisation lors du mélange.

III-1 ENTHALPIES D'EXCES h^E

Nous appellerons enthalpie d'excès à 25°C la chaleur de mélange mesurée à 25°C et sous la pression atmosphérique. C'est une grandeur à pression constante que l'on peut écrire encore h_p^E .

Nous avons déterminé les enthalpies d'excès pour les mélanges suivants, à 25°C, et pour toute l'échelle des concentrations exprimées en fraction molaire x de l'ester :

acétate de méthyle	- méthanol
	- éthanol
acétate d'éthyle	- méthanol
	- éthanol
	- propanol n
	- butanol n
	- isopropanol

acétate d'éthyle - hexane n
- cyclohexane

acétate d'éthyle - tétrachlorure de carbone

Pour tous ces mélanges, les valeurs expérimentales sont réunies dans les tableaux IX à XVIII. Les figures 9 à 12 permettent de mieux comparer, entre elles, les enthalpies d'excès pour ces mélanges. Excepté en ce qui concerne le mélange acétate d'éthyle-tétrachlorure de carbone, la dispersion des points expérimentaux est faible. Ceci est la preuve de la bonne reproductibilité de nos mesures. Cette faible dispersion des points permet d'établir avec précision une expression analytique des fonctions $h^E(x)$. C'est ce que nous avons fait, en utilisant la méthode des moindres carrés pour une expression de la forme

$$h^E = x(1 - x)(A + Bx + Cx^2 + \dots) \quad \text{III (1)}$$

Pour tous les mélanges étudiés, la détermination des coefficients A, B, C a été faite à l'aide d'un ordinateur ou d'un calculateur de bureau. Les tableaux XIX et XX regroupent les valeurs de tous les coefficients relatifs à l'équation III (1), où x est la fraction molaire de l'ester.

En utilisant ces coefficients, nous avons recalculé, à l'aide de l'équation III (1), pour chaque valeur de x, les valeurs de h^E . L'écart type entre les valeurs ainsi calculées h_{calc}^E et les valeurs expérimentales h_{exp}^E indique que la dispersion des points expérimentaux est inférieure à l'erreur

expérimentale estimée, ou du même ordre de grandeur.

On voit d'après le tableau XXI que, pour des mélanges équi-molaires (au voisinage des maximums des courbes $h^E(x)$), à cet écart type correspond une erreur relative assez faible.

L'écart type trouvé traduit la bonne reproductibilité que nous obtenons pour les mesures calorimétriques. Les valeurs de h_{calc}^E , calculées pour tous les mélanges figurent dans le tableau XXII.

III-2 ENTHALPIES MOLAIRES PARTIELLES

On définit les enthalpies molaires partielles d'excès* λ_i^E de la façon suivante

$$\lambda_i^E = h_i - h_i^{\circ} \quad \text{III (2)}$$

où h_i et h_i° sont respectivement l'enthalpie molaire partielle du constituant i dans le mélange, et son enthalpie molaire à l'état pur. De la même façon, nous aurons la relation suivante à dilution infinie

$$\lambda_i^{E,\infty} = h_i^{\infty} - h_i^{\circ} \quad \text{III (3)}$$

* N.B. :

On a tendance généralement à appeler ces enthalpies molaires partielles : enthalpies de transfert : en effet, elles traduisent la variation d'enthalpie d'une mole de A, quand cette mole "passe" du corps pur A dans une solution où elle est infiniment diluée dans un autre corps pur B.

où h_i^∞ est l'enthalpie molaire partielle du constituant i infiniment dilué dans l'autre constituant du mélange ; $\lambda_i^{E,\infty}$ est alors l'enthalpie molaire partielle d'excès à dilution infinie.

Les valeurs des $\lambda_i^{E,\infty}$ sont très intéressantes, car elles traduisent l'énergie d'interaction d'une mole d'ester dans une grande quantité de solvant, c'est-à-dire une interaction unique et maximum avec le solvant.

Or, la représentation analytique des courbes $h^E(x)$ est intéressante. En effet, si les coefficients B, C n'ont aucune signification physique, les coefficients A représentent en fait ⁽⁴⁸⁾ l'enthalpie molaire partielle d'excès à dilution infinie $\lambda_i^{E,\infty}$. C'est en effet la pente de la tangente à l'origine aux courbes $h^E(x)$.

D'autre part, l'expression analytique des courbes $h^E(x)$ permet de déterminer ⁽¹⁹⁾, pour chaque fraction molaire, les enthalpies molaires partielles d'excès λ_i^E . Car, si les λ_i^E s'obtiennent théoriquement par une méthode graphique ⁽¹⁹⁾, connaissant les coefficients A, B, C de l'équation III (1), un calcul simple permet d'écrire que*

$$\lambda_i^E = 3Cx_i^4 + 2(B-3C)x_i^3 + (A+3C-4B)x_i^2 + (B-A)x_i + A \quad \text{III (4)}$$

Pour tous les mélanges étudiés, nous avons calculé les enthalpies λ_i^E - tableau XXIII, figures 13, 14, 15.

* - Les λ_i^E sont en fait les ordonnées des points d'intersection des droites $x_i = 0$ et $x_i = 1$ avec la tangente à la courbe $h^E = f(x_i)$ au point $(x_i, h^E(x_i))$

III-3 MASSES VOLUMIQUES, VOLUMES MOLAIRES, VOLUMES D'EXCES

Pour tous les mélanges étudiés, les masses volumiques ρ ont été déterminées, soit au cours de ce travail, soit au cours d'un travail antérieur (⁴²) pour certains mélanges. A partir des valeurs de ρ ont été déterminés les volumes molaires et les volumes d'excès - tableau XXII, fig. 16 -. Les volumes d'excès obtenus présentent une assez grande dispersion. Cette dispersion est inhérente, en grande partie, à la méthode utilisée pour déterminer les volumes d'excès. En effet, ces grandeurs ne sont pas données directement par l'expérience, ce sont des grandeurs calculées.

On a d'abord

$$v^E = v - \left[(1 - x) v_1^o + x v_2^o \right]$$

où le volume molaire v est calculé à partir de la relation

$$v = \frac{(1 - x)M_1 + xM_2}{\rho(x)}$$

et où M_1, v_1^o et M_2, v_2^o sont respectivement la masse molaire et le volume molaire de chaque corps pur.

L'expérience donne $\rho(x)$ avec une assez bonne précision (10^{-4} , voir précédemment paragraphe II-2-b), de même que les fractions molaires ; donc, l'erreur sur v^E semble à priori anormale. Or, beaucoup de déterminations de ρ ont été faites avec des solutions ayant servi à déterminer les

enthalpies d'excès, et il semble que dans certains cas une légère variation de concentration ait entraîné une erreur sur la composition du mélange, plus importante que celle admise (10^{-4} pour les fractions molaires) ; cette variation dans la composition du mélange étant due, vraisemblablement, à une évaporation partielle.

On comprendra facilement les erreurs relatives importantes rencontrées pour les valeurs de v^E , sur un exemple, ces erreurs étant d'autant plus grandes que v^E est en général petit et égal à la différence de deux termes.

Si la solution initiale avait la composition x_i , c'est-à-dire celle que l'on utilise pour la détermination de v^E , la solution soumise à l'expérience a pour composition $x \neq x_i$: soit $\rho(x)$ sa masse volumique ; c'est celle qui est mesurée, donc utilisée, dans le calcul de v^E

$$v_{\text{calculé}}^E = \frac{(1 - x_i)M_1 + x_iM_2}{\rho(x)} - \left[(1 - x_i)v_1^0 + x_iv_2^0 \right]$$

Admettons qu'il y ait évaporation sélective de l'un des constituants.

Soit v_i^E le volume d'excès qu'aurait la solution sans évaporation. On aurait

$$v_i^E = \frac{(1 - x_i)M_1 + x_iM_2}{\rho(x_i)} - \left[(1 - x_i)v_1^0 + x_iv_2^0 \right]$$

$$\text{soit } v^E - v_i^E = \left[(1 - x_i)M_1 + x_iM_2 \right] \cdot \left(\frac{1}{\rho(x)} - \frac{1}{\rho(x_i)} \right)$$

$$v^E - v_i^E = M_i \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) \quad \text{où } M_i \text{ est la masse molaire initiale du mélange,}$$

$$v^E - v_i^E = v_i \left(\frac{\rho_i}{\rho} - 1 \right) \quad v_i \text{ son volume molaire.}$$

L'écart entre la valeur calculée et la valeur "vraie" de v^E sera d'autant plus grand que l'erreur sur ρ , par suite d'un changement de composition, sera grand, c'est-à-dire spécialement dans le cas où les deux produits ont des masses volumiques et des pressions de vapeur très différentes.

Si, pour un calcul d'erreur numérique, on admet que la fonction $v^E = f(x)$ est représentée en première approximation par l'équation

$$v_{(x)}^E \approx Ax(1 - x)$$

où $A/4$ serait la valeur de v^E au maximum de la fonction, (c'est-à-dire pour $x = 0,5$), cette expression permet de calculer v^E pour les deux valeurs de la fraction molaire, x "vraie" et x_i utilisée.

Le tableau XXIV permet de voir l'importance de l'erreur sur v^E pour des erreurs correspondantes sur la fraction molaire. On voit que cette erreur peut être grande pour de faibles variations de x .

Il n'a donc pas été possible d'obtenir, par la méthode des moindres carrés, la fonction analytique représentant la fonction $v_{(x)}^E$. Cependant, graphiquement, nous avons tracé une courbe moyenne qui permet d'obtenir des valeurs de v^E variant régulièrement avec x . Ces valeurs v_{graph}^E obtenues graphiquement figurent dans le tableau XXII.

III-4 ENERGIES A VOLUME CONSTANT u_v^E

Nous utilisons dans ce qui suit (voir plus loin paragraphe VI-1 : théorie de Barker) des énergies d'excès à volume constant u_v^E . Ces grandeurs sont relativement difficiles à obtenir directement à partir de l'expérience : elles ont donc été calculées à l'aide de la relation classique :

$$u_v^E \approx h_p^E - T v^E \frac{\alpha}{\kappa}$$

où h_p^E est l'enthalpie d'excès à pression constante
(celle que l'on détermine expérimentalement)

v^E le volume d'excès

T la température

$\frac{\alpha}{\kappa}$ le rapport, entre les coefficients de dilatation thermique α et de compressibilité isotherme κ , pour le mélange

Le rapport $\frac{\alpha}{\kappa}$ n'a pas été déterminé pour chaque mélange. La détermination de ces grandeurs nécessite en effet des techniques expérimentales particulières. On admet

généralement, et nous l'avons admis également, que le rapport $\frac{\alpha}{K}$ varie linéairement en fonction de la fraction volumique pour un mélange donné, nous l'avons donc obtenu graphiquement à chaque concentration.

Ainsi, à partir des valeurs de $\frac{\alpha}{K}$ pour les corps purs (tableau XXV), nous avons pu calculer pour chaque mélange les valeurs de u_V^E , en utilisant les enthalpies h_p^E .

Pour chaque mélange, les valeurs du rapport $\frac{\alpha}{K}$ et l'énergie d'excès à volume constant u_V^E sont rassemblées dans le tableau XXVI. En comparant entre elles les courbes $u_V^E(x)$ et les figures 9 à 10 et 17, on voit que ces courbes $u_V^E(x)$ ainsi calculées sont très légèrement plus symétriques que les courbes $h^E(x)$ correspondantes en ce qui concerne les mélanges d'ester avec les alcools ; d'autre part, on constate que les courbes $u_V^E(x)$ pour les mélanges d'acétate d'éthyle avec hexane et cyclohexane sont nettement différentes alors que pour les enthalpies $h^E(x)$ il y a presque similitude. On peut se demander si ces différences ont un sens et quelle signification a ce résultat. Nous avons donc commencé par faire un calcul d'erreur sur la détermination des grandeurs u_V^E pour des mélanges équimolaires acétate d'éthyle-hexane et acétate d'éthyle-cyclohexane.

~~Nous avions dit que nous~~ nous avons admis, comme on le fait généralement, que le rapport $\frac{\alpha}{K}$ variait linéairement avec la fraction volumique. Seule l'expérience pourrait confirmer cette hypothèse. Nous avons alors supposé une erreur relative de 10 % pour un mélange équimolaire : à priori, une

telle erreur n'est pas exagérée, étant donné l'écart sur le rapport $\frac{\alpha}{\kappa}$ existant entre les corps purs dans le cas du mélange acétate d'éthyle-hexane (écart d'environ 30 %).

En ce qui concerne les volumes d'excès, nous avons vu précédemment, étant donné la façon dont ils étaient obtenus, qu'une erreur relativement importante n'était pas à exclure. Nous avons donc supposé pour un mélange équimolaire une erreur relative maximum de l'ordre de 5 % sur les volumes d'excès des deux mélanges considérés.

D'autre part, en première approximation, nous avons négligé l'erreur relative commise sur h_p^E .

En supposant que les erreurs admises pour $\frac{\alpha}{\kappa}$ et v^E jouent dans le même sens, on constate que l'erreur consécutive sur les grandeurs u_v^E est de l'ordre de $\pm 5\%$; cette erreur, représentée sur la figure 18, permet de supposer qu'il n'est pas exclu que l'écart constaté entre les courbes u_v^E pour les mélanges considérés soit nettement plus grand, mais également pratiquement négligeable.

En l'absence de renseignements complémentaires concernant la variation de $\frac{\alpha}{\kappa}$ ou des erreurs possibles sur les différents termes entrant dans le calcul de u_v^E , il nous paraît difficile de tenter d'expliquer raisonnablement des différences entre courbes $h_p^E(x)$ et $u_v^E(x)$.

C H A P I T R E I V

REMARQUES CONCERNANT LES RESULTATS EXPERIMENTAUX
ET LES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Toutes les grandeurs obtenues - enthalpies d'excès à pression constante, énergie d'excès à volume constant, enthalpie molaire partielle d'excès, volumes d'excès - sont relatives à un même soluté, l'ester - acétate d'éthyle ou acétate de méthyle - ; elles dépendent des interactions ester-solvant.

Or, ces grandeurs sont en fait les résultantes de plusieurs effets et essentiellement de deux effets contraires : d'une part, destruction des édifices moléculaires de chaque composant pur, d'autre part, restructuration du milieu par reconstitution d'autres édifices moléculaires. Pour tous les mélanges et à toute concentration, il y a compétition entre ces deux effets contraires.

Considérons les énergies mises en jeu par les mélanges ester-solvant étudiés et comparons, par exemple, les résultats obtenus avec les différents alcools. Les deux effets cités plus haut vont se traduire sur les chaleurs de mélanges

- donc les enthalpies d'excès à pression constante - par deux effets thermiques opposés, endothermique d'une part, exothermique d'autre part.

Quand on passe successivement des mélanges avec l'acétate d'éthyle, de l'isopropanol au méthanol, l'enthalpie d'excès devient de moins en moins importante, tout en restant positive : il apparaît donc que l'effet endothermique prédomine mais que : soit il est de moins en moins emportant, soit l'effet exothermique antagoniste augmente de plus en plus. Parallèlement à cette diminution de l'enthalpie d'excès, on observe une diminution de l'enthalpie molaire partielle d'excès de l'ester dans les différents alcools. Comme nous l'avons vu au chapitre V, ces grandeurs sont égales aux pentes des tangentes aux courbes d'enthalpies h_x^E pour $x = 0$. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau XXVII et l'on voit que la diminution de $\lambda_2^{E, \infty}$ est relativement importante quand on passe de l'isopropanol au méthanol.

Considérons les volumes d'excès de ces mélanges. Comme pour les enthalpies d'excès, ces grandeurs sont les résultantes de deux effets principaux - destruction et reconstitution d'édifices moléculaires -. De plus, dans ce cas, il est difficile de distinguer l'effet consécutif à la différence de dimensions des molécules, de l'effet "d'interaction" lui-même. Il en résulte une plus grande difficulté pour apprécier l'influence de chaque effet sur le volume du mélange. On peut faire apparaître, comme pour les enthalpies d'excès la différence :

$$v_2^{E,\infty} = v_2^\infty - v_2^\circ$$

qui représente le volume molaire partiel d'excès à dilution infinie de l'ester dans l'alcool.*

v_2^∞ que nous appellerons "volume" de la mole d'ester solvatée est en réalité une grandeur complexe (puisque résultant de plusieurs effets).

La connaissance de $v_2^{E,\infty}$ pour chaque mélange et de v_2° permet de connaître le "volume" v_2^∞ . La quantité $v_2^{E,\infty}$ est égale, pour chaque mélange, à la pente de la tangente à l'origine ($x = 0$) aux courbes v_x^E . Dans la plupart des cas, les volumes d'excès étant faibles et la dispersion des points expérimentaux assez grande, il n'est pas possible de l'estimer avec beaucoup de précision, cependant nous l'avons évaluée graphiquement, afin d'obtenir dans tous les cas un ordre de grandeur. L'évaluation faite, on peut calculer avec les différentes valeurs trouvées pour chaque mélange le "volume" v_2^∞ . Ce "volume" devient de plus en plus petit quand on passe de l'isopropanol au méthanol - tableau XXVIII.

On s'aperçoit donc que toutes les grandeurs thermodynamiques obtenues pour les différents mélanges étudiés varient d'un mélange à un autre et que l'on peut traduire ces variations en se référant par exemple à une mole d'ester en solution infiniment diluée, c'est-à-dire en interaction maximum avec le solvant. On constate ainsi une similitude de variation des

*N. B.

$v_2^{E,\infty}$ est une grandeur de transfert qui traduit ici la "variation de volume" d'une mole d'ester passant du corps pur dans une quantité infinie d'alcool.

grandeurs d'excès à dilution infinie pour une même série de solvants. Cependant, étant donné la compétition entre deux (ou plusieurs) effets antagonistes dont nous ne connaissons pas à priori l'importance respective, nous ne tenterons pas pas, pour le moment, de faire une interprétation, même qualitative, des phénomènes. Par contre, dans la troisième partie de ce travail (interprétation des résultats), nous allons essayer d'apporter une contribution à la compréhension des phénomènes d'interactions mis en jeu par les esters dans quelques solvants et plus particulièrement les alcools.

Ayant étudié des mélanges mettant en jeu des alcools, donc des mélanges dont la thermodynamique est régie essentiellement par l'existence de liaisons hydrogène, nous avons d'abord considéré un modèle de solution idéale associée. Ensuite, nous avons envisagé un modèle relativement plus élaboré, tenant compte des différences de nature des molécules.

T R O I S I E M E P A R T I E

I N T E R P R E T A T I O N D E S R E S U L T A T S

C H A P I T R E V

MODELE DES SOLUTIONS IDEALES ASSOCIEES

La théorie générale des solutions idéales associées due à PRIGOGINE & DEFAY (⁶⁴) a été souvent exploitée pour essayer d'interpréter différents types de mélanges.

Si l'on adopte la définition donnée par PRIGOGINE (⁶⁴) des solutions idéales associées, on définit celles-ci par référence aux solutions parfaites (solutions qui sont idéales dans tout le domaine des concentrations).

"Une solution ne pourra être parfaite que si les molécules
"des différents constituants sont suffisamment semblables
"tant au point de vue des interactions qu'elles exercent
"les unes sur les autres qu'au point de vue de leurs formes
"et de leurs dimensions".

Or, si dans un mélange binaire, l'un des constituants donne lieu à la formation de complexes par autoassociation, ce mélange ne constitue par définition une solution idéale associée que si le mélange des complexes autoassociés et des monomolécules de l'autre constituant peut être considéré

comme une solution parfaite (ou idéale à toute concentration). Cette notion de solution idéale associée a été étendue par PRIGOGINE lui-même aux mélanges dans lesquels il se forme également des complexes entre molécules différentes.

On voit donc d'après ces définitions que l'on peut attribuer la différence de comportement des solutions idéales associées, par rapport aux solutions parfaites, uniquement à la formation des complexes, au sens le plus général, qui modifie le nombre des espèces moléculaires dans la solution.

Ainsi ont été abordés des systèmes contenant des composants susceptibles de s'associer par formation de complexes entre molécules identiques et entre molécules non identiques. KEHIAIAN et coll. ⁽⁶⁵⁾ ont étudié d'un point de vue formel différents types de mélanges où l'on suppose complexation de l'un des composants (ou autoassociation), ou complexation entre les deux composants ; l'autoassociation considérée étant plus spécialement celle d'un modèle continu d'association linéaire. De nombreux auteurs ont interprété les mélanges d'alcools avec des solvants inertes: citons par exemple KRETSCHMER & WIEBE ⁽¹¹⁵⁾, HWA & ZIEGLER ⁽¹¹⁶⁾, WIEHE & BAGLEY ⁽⁶⁶⁾ et RENON & PRAUSNITZ ⁽⁶⁷⁾. Tout récemment, APELBLAT ⁽⁶⁸⁾ a entrepris une étude systématique des propriétés des solutions associées.

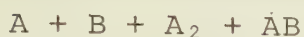
Il est établi, par de nombreux travaux, que les structures qui s'établissent dans un mélange d'ester et d'alcool sont dues à l'établissement de liaisons hydrogène entre ces deux composants. Parmi tous ces travaux, on peut

citer ceux de GRUNWALD & COBURN (⁵⁸), SEARLES, TAMRES & BARROW (⁵⁹), NEERINK, Van AUDENHAEGE & LAMBERTS (⁶⁰), ainsi que ceux de LIDDEL & BECKER (⁶¹). La plupart de ces travaux utilisent des résultats obtenus par spectrographie infrarouge ou par calorimétrie* (⁶⁰).

Il convient cependant de remarquer que ces résultats sont en général obtenus en solution diluée et que l'on ne connaît pas, en solution concentrée, la structure de l'alcool en présence d'un composant susceptible d'établir également des liaisons hydrogène ; le nombre de ces liaisons hydrogène dépendra du nombre de liaisons d'autoassociation de l'alcool détruites. Il est sûr qu'en solution concentrée en alcool, l'autoassociation par liaisons hydrogène est très peu modifiée et que l'on a des polymères d'alcool.

Comme il faudrait le faire, nous avons effectivement envisagé le modèle d'association assez général conduisant à des mélanges : $A + B + AB + \text{polymères de } A : A \text{ alcool, } B \text{ ester}$. Les équations donnant dans ce cas l'enthalpie d'excès ont été établies, mais pour l'instant nous avons renoncé aux applications numériques, la résolution mathématique des équations générales s'avérant délicate. C'est pourquoi, comme première approche, nous avons essayé, pour interpréter les mélanges ester-alcool, un modèle de solution idéale associée avec le type de mélange suivant, volontairement simplifié : $A + B + A_2 + AB$.

**N.B.* - Dans ce cas, la technique calorimétrique met en jeu des systèmes ternaires : elle consiste à mesurer les chaleurs de mélange et de dilution de deux solutions diluées (dans le même solvant) d'ester et d'alcool.

V-1 ETUDE DES MELANGES ESTER-ALCOOL A L'AIDE DU MODELE

On a souvent interprété les propriétés thermodynamiques des mélanges d'alcools aliphatiques avec divers solvants en admettant un modèle d'association continu en chaîne pour l'alcool. Les exemples d'application sont nombreux et dans les références (⁶⁴, ⁶⁶, ⁶⁷) on en trouvera quelques-uns : à partir de 2 ou 3 paramètres (constante d'association, enthalpie de liaison hydrogène... etc...) on reproduit d'une façon générale l'allure des courbes d'enthalpie expérimentales.

L'hypothèse que nous faisons en limitant l'association de l'alcool à la formation de dimères témoigne de la difficulté que nous avons pour affirmer quelle est la structure la plus plausible pour des solutions contenant des alcools. Cependant, sans aborder les études faites par spectrographie, que nous verrons plus loin, on peut constater que la plupart des travaux concernent des mélanges d'alcools avec des solvants inertes : c'est-à-dire sans interactions spécifiques avec les alcools, ces solvants ne jouant, en fait, qu'un rôle de diluant quand leur concentration augmente.

Il est certain qu'en présence d'un solvant tel que l'ester, la structure de l'alcool est plus fortement perturbée qu'en présence d'un solvant inerte, puisqu'à l'effet de dilution (donc destruction de liaisons hydrogène) par l'ester s'ajoutera un effet de restructuration du milieu par

l'établissement de nouvelles liaisons hydrogène alcool-ester.

La comparaison des enthalpies de mélange pour les systèmes éthanol-hexane et acétate d'éthyle-éthanol permet de l'affirmer. Dans ces mélanges, l'effet endothermique est principalement dû à la destruction des liaisons hydrogène. Nous avons pris comme solvant inerte l'hexane ; c'est un alcane ayant à peu près la même longueur de chaîne que l'acétate d'éthyle et pour lequel nous avons trouvé dans la littérature la chaleur de mélange avec l'éthanol (⁶⁷). Pour le mélange éthanol-hexane (fig. 19) le maximum de la courbe d'enthalpie, tout en étant déplacé vers les faibles concentrations en alcool, est de l'ordre de 100 calories par mole. Dans une grande quantité d'hexane, il y a un grand nombre de liaisons hydrogène de l'alcool rompues, alors que pour les solutions fortement concentrées en alcool l'auto-association due aux liaisons hydrogène est très peu perturbée. Par contre, pour le mélange éthanol-acétate d'éthyle, le maximum de la courbe d'enthalpie n'est que très légèrement déplacé vers les faibles concentrations en alcool, mais l'effet thermique est presque trois fois plus grand. On peut conclure qu'en présence de l'ester un nombre nettement plus grand de liaisons hydrogène de l'alcool est détruit.

D'autre part, on sait d'après de nombreux travaux, (^{58 à 61}) par exemple, qu'il s'établit au moins une liaison hydrogène sur l'oxygène carbonylé de la molécule d'ester. Or, l'établissement de cette liaison peut se faire avec l'hydrogène hydroxylé en bout de chaîne d'un polymère d'alcool, mais si le nombre de liaisons hydrogène qui s'établissent

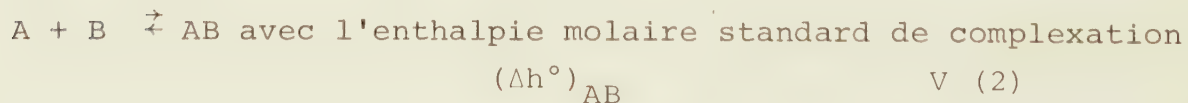
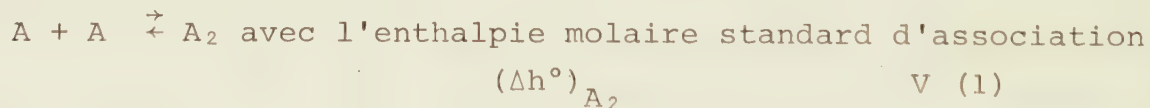
avec les deux oxygènes de l'ester est plus grand, il se peut alors que des liaisons hydrogène à l'intérieur de la chaîne se détruisent (et limitent de ce fait la polymérisation de l'alcool).

Ce qui précède implique alors l'établissement de plusieurs liaisons hydrogène sur une même molécule d'ester et nous conduit à l'hypothèse fondamentale que nous formulons pour interpréter les mélanges ester-alcool : "la molécule d'ester est susceptible d'établir, par l'intermédiaire du groupement $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \diagup \text{O} \end{array} \right]$ un certain nombre de liaisons hydrogène "qui raisonnablement peut être supérieur à 1". Dans un travail ultérieur, nous pensons étudier les mélanges ester-alcool en solution concentrée par spectrographie en infrarouge et ultraviolet, ce qui nous permettrait, nous l'espérons, de confirmer une telle supposition. Cependant on peut déjà indiquer, pour appuyer cette hypothèse, les résultats suivants. SEARLES, TAMRES & BARROW (⁵⁹) montrent, à l'aide de la spectrographie I.R., qu'il s'établit des liaisons hydrogène alcool-ester, mais que le site principal de la molécule d'ester, susceptible d'établir une telle liaison, est l'oxygène doublement lié (C=O) de préférence à l'oxygène simplement lié (-C-O-C-) : donc ces auteurs n'excluent pas la possibilité de liaisons hydrogène sur ce dernier groupement. D'autre part, si l'on compare les chaleurs de mélange des systèmes monoéthers-chloroforme et cétones-chloroforme (^{59,110}), on voit qu'elles sont du même ordre de grandeur et légèrement plus grandes dans le cas des mélanges éthers-chloroforme. Or, on attribue ces chaleurs de mélange (correspondant à un effet exothermique) à

l'établissement de liaisons hydrogène sur les oxygènes des molécules d'éthers et de cétones (Dans certains cas, l'oxygène du groupement étheroxyde serait plus accepteur de protons que l'oxygène carboxylé). D'autres auteurs encore (⁶²) expliquent la polarisation d'excès des mélanges éther-chloroforme par la formation, à certaines concentrations, de 2 liaisons hydrogène sur l'oxygène. Donc, l'hypothèse que nous formulons suppose que la polymérisation d'un alcool, en présence d'ester, est limitée à des polymères relativement petits et il n'est pas impossible que pour un certain domaine de concentration on puisse effectivement avoir des mélanges de type $A + B + A_2 + AB$. C'est donc dans cette optique que nous avons abordé l'étude thermodynamique des mélanges à l'aide de ce modèle.

V-2 ENTHALPIE DE MELANGE

Soit une solution des composants "A" et "B".
On suppose que "A" donne lieu à la formation de dimère A_2 ;
que "B" donne lieu à la seule formation de complexe AB
d'après les réactions :



Appelons n_A^* et n_B^* les nombres de moles des composants "A" et "B". On a :

$$X_A = \frac{n_A^*}{n_A^* + n_B^*} \quad V \quad (3)$$

$$X_B = \frac{n_B^*}{n_A^* + n_B^*} \quad V \quad (4)$$

Si n_A , n_B , n_{A_2} et n_{AB} sont respectivement les nombres de moles des espèces chimiques vraies A, B, A_2 et AB ; nous avons :

$$n_A^* = n_A + 2 n_{A_2} + n_{AB} \quad V \quad (5)$$

$$n_B^* = n_B + n_{AB} \quad V \quad (6)$$

les fractions molaires peuvent alors s'écrire :

$$X_A = \frac{n_A + 2 n_{A_2} + n_{AB}}{n_A + 2 n_{A_2} + n_{AB} + n_B} \quad V \quad (7)$$

$$X_B = \frac{n_B + n_{AB}}{n_A + 2 n_{A_2} + n_{AB} + n_B} \quad V \quad (8)$$

Les fractions molaires des espèces chimiques vraies sont définies par :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_{A_2} + n_{AB}} \quad V (9)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_{A_2} + n_{AB}} \quad V (10)$$

$$x_{A_2} = \frac{n_{A_2}}{n_A + n_B + n_{A_2} + n_{AB}} \quad V (11)$$

$$x_{AB} = \frac{n_{AB}}{n_A + n_B + n_{A_2} + n_{AB}} \quad V (12)$$

Les résultats expérimentaux sont en général exprimés en fonction des fractions molaires X_A et X_B , ce sont elles que nous utiliserons.

La grandeur calculée h^E - l'enthalpie d'excès que nous voulons - est une grandeur molaire que l'on définit* par :

$$h^E = \frac{\Delta H}{n_A^* + n_B^*} \quad V (13)$$

*N.B. - L'enthalpie h^E telle que nous la définissons et que l'on obtient expérimentalement est en fait une grandeur molaire apparente de même que les fractions molaires utilisées X_A et X_B

où ΔH est la chaleur de mélange obtenue en mélangeant $n_A^* + n_B^*$: c'est la grandeur expérimentale mesurée effectivement. Par suite de l'hypothèse d'idéalité faite, ΔH est la somme de deux effets thermiques. On a :

$$\Delta H = (\Delta H)_{A_2} + (\Delta H)_{AB} \quad V (14)$$

a) - Réaction $A + A \rightleftharpoons A_2$

L'enthalpie de réaction est donnée par la différence

$$(\Delta h^\circ)_{A_2} = h_{A_2}^\circ - 2 h_A^\circ \quad V (15)$$

où $h_{A_2}^\circ$ et h_A° sont, respectivement, les enthalpies molaires standard de l'espèce chimique A_2 et du composant "A" et l'effet thermique dû à la dimérisation est donc :

$$(\Delta H)_{A_2} = (\Delta h^\circ)_{A_2} (n_{A_2} - n_{A_2}^\circ) \quad V (16)$$

où $n_{A_2}^\circ$ est le nombre de moles de A_2 dans le composant "A" pur

n_{A_2} est le nombre de moles de A_2 dans le mélange.

$(n_{A_2} - n_{A_2}^\circ)$ est donc la variation du nombre de moles de A_2

au cours du mélange de "A" et "B".

b) - Réaction $A + B \rightleftharpoons AB$

L'enthalpie de réaction est :

$$(\Delta h^\circ)_{AB} = h_{AB}^\circ - h_A^\circ - h_B^\circ \quad V (17)$$

où h_{AB}° , h_A° , et h_B° sont respectivement les enthalpies molaires standard des espèces chimiques AB, A et B.

L'effet thermique dû à la complexation est :

$$(\Delta H)_{AB} = n_{AB} (\Delta h^\circ)_{AB} \quad V (18)$$

n_{AB} étant le nombre de molécules de AB formées par le mélange de "A" et "B".

On peut écrire l'expression de l'enthalpie d'excès

$$h^E = \left[(n_{A_2} - n_{A_2}^\circ) (\Delta h^\circ)_{A_2} + n_{AB} (\Delta h^\circ)_{AB} \right] \cdot \frac{1}{n_A^* + n_B^*} \quad V (19)$$

Pour obtenir cette grandeur, connaissant les enthalpies $(\Delta h^\circ)_{A_2}$ et $(\Delta h^\circ)_{AB}$, il suffit de connaître le nombre de moles n_{A_2} , $n_{A_2}^\circ$ et n_{AB} pour le mélange, en fonction des nombres de moles n_A^* et n_B^* .

Nous indiquons dans ce qui suit comment l'on calcule n_{A_2} , $n_{A_2}^\circ$ et n_{AB} en supposant que les équilibres V (1) et V (2) soient réalisés.

V-3 CALCUL DE n_{A_2} , $n_{A_2}^0$ et n_{AB}

Chacun des deux équilibres sera caractérisé par sa constante d'équilibre thermodynamique

$$K_{A_2} = \frac{x_{A_2}}{x_A^2} \quad \text{constante de dimérisation} \quad V (20)$$

$$K_{AB} = \frac{x_{AB}}{x_A - x_B} \quad \text{constante de complexation} \quad V (21)$$

x représente la fraction molaire vraie

a) - Calcul de n_{A_2}

L'équation V (20) permet d'écrire, avec les équations V (9) et V(11)

$$\frac{x_A}{x_{A_2}} = \frac{1}{K_{A_2} \cdot x_A} = \frac{n_A}{n_{A_2}}$$

$$\text{d'où} \quad n_{A_2} = n_A \cdot K_{A_2} \cdot x_A \quad V (22)$$

Il faut n_A . Or, l'équation V (9) donne

$$n_A + n_B + n_{A_2} + n_{AB} = \frac{n_A}{x_A} = \frac{n_B + n_{A_2} + n_{AB}}{1 - x_A}$$

et avec l'équation V (22) on trouve

$$n_A = \frac{x_A}{(1 - x_A) - K_{A_2} \cdot x_A^2} \cdot (n_B + n_{AB})$$

d'où

$$n_A = \frac{x_A}{(1 - x_A) - K_{A_2} \cdot x_A^2} \cdot n_B^* \quad V (23)$$

on déduit facilement

$$n_{A_2} = \frac{K_{A_2} \cdot x_A^2}{(1 - x_A) - K_{A_2} \cdot x_A^2} \cdot n_B^* \quad V (24)$$

b) - Calcul de $n_{A_2}^o$

Le calcul de cette quantité se fait rapidement dans le cas simple où il n'y a que dimérisation de A. On obtient

$$n_{A_2}^o = \frac{1}{2} \left[1 - \sqrt{\frac{K_{A_2}}{4 K_{A_2} + 1}} \right] \cdot n_A^* \quad V (25)$$

c) - Calcul de n_{AB}

L'équation V (21) permet d'écrire en tenant compte des équations V (10) et V (12)

$$\frac{x_A}{x_{AB}} = \frac{1}{K_{AB} \cdot x_A} = \frac{n_B}{n_{AB}}$$

$$\text{d'où } n_B = \frac{n_{AB}}{K_{AB} \cdot x_A} = \frac{n_{AB} + n_B}{K_{AB} \cdot x_A + 1}$$

et finalement

$$n_{AB} = \frac{K_{AB} \cdot x_A}{K_{AB} \cdot x_A + 1} \cdot n_B^* \quad \text{V (26)}$$

L'enthalpie d'excès s'écrit donc

$$h^E = \left[X_B \frac{K_{A_2} \cdot x_A^2}{(1-x_A) - K_{A_2} \cdot x_A^2} - \frac{1-X_B}{2} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{K_{A_2}}{4K_{A_2}+1}} \right) \right] (\Delta h^\circ)_{A_2}$$

$$+ X_B \frac{K_{AB} \cdot x_A}{K_{AB} \cdot x_A + 1} (\Delta h^\circ)_{AB} \quad \text{V (27)}$$

où $x_A = f(X_B)$

Ainsi, pour chaque valeur de la fraction molaire X_B l'enthalpie d'excès dépend des grandeurs caractéristiques de deux équilibres supposés, c'est-à-dire

constante d'équilibre et enthalpie de dimérisation K_{A_2} , $(\Delta h)_{A_2}$
 constante d'équilibre et enthalpie de complexation K_{AB} , $(\Delta h)_{AB}$

Indiquons brièvement comment est obtenu x_A .
 Nous avons l'égalité

$$n_A^* + n_B^* = n_A + 2 n_{A_2} + 2 n_{AB} + n_B \quad V (28)$$

et un calcul semblable à celui grâce auquel on a obtenu n_A en fonction de n_B^* donne :

$$n_B = \frac{1}{K_{AB} \cdot x_A + 1} n_B^* \quad V (29)$$

on déduit facilement de l'équation V (28) l'équation suivante :

$$\frac{1}{x_B} - \frac{x_A}{(1-x_A) - K_{A_2} x_A^2} + \frac{2K_{A_2} x_A^2}{(1-x_A) - K_{A_2} x_A^2} + \frac{2 K_{AB} x_A}{K_{AB} x_A + 1} + \frac{1}{K_{AB} x_A + 1} = 0 \quad V (30)$$

$x_A(x_B)$ sera donc racine de cette équation.

REMARQUE

L'utilisation du modèle $A + B + A_2 + AB$ nécessite donc la connaissance de quatre grandeurs :

$$K_{A_2}, K_{AB}, (\Delta h^\circ)_{A_2}, (\Delta h^\circ)_{AB}$$

En toute rigueur, il faudrait déterminer ces quatre grandeurs expérimentalement en utilisant des techniques différentes : par exemple spectrographie infrarouge, cryométrie et nous pensons ultérieurement étudier les mélanges esters-alcools par de telles méthodes en solution concentrée. N'ayant pas effectué un tel travail, nous avons essayé de trouver dans la littérature des valeurs, tout au moins en ce qui concerne les enthalpies. Nous avons ensuite essayé "d'ajuster" pour les constantes des valeurs telles que l'équation V (27) représente la courbe expérimentale correspondante.

La presque totalité des valeurs de l'enthalpie de dimérisation des alcools est donnée par des études faites par spectrographie infrarouge en solution diluée. Or, il semble, encore actuellement, difficile, en fonction de ces résultats, d'apprécier quel est le mode d'association des alcools. Suivant le solvant utilisé, la concentration, les hypothèses initiales sur la structure des solutions, les conclusions diffèrent d'un auteur à l'autre (^{58, 61, 69 à 71}). Une polémique a même lieu actuellement entre FLETCHER et coll. (^{78, 79}) d'une part, - présence de tétramères exclusivement - et TUCKER, FARNHAM & CHRISTIAN (⁸⁰) d'autre part - présence de trimères et octamères.

Nous avons choisi, pour nos calculs, la valeur $(\Delta h^\circ)_{A_2} = - 8000 \text{ cal. mole}^{-1}$, intermédiaire entre celles données par DOS SANTOS, PINEAU & JOSIEN (⁷⁴) pour un dimère ouvert et un dimère fermé. (On peut supposer que ces deux types de dimères sont en équilibre, mais nous n'avons pas introduit comme il faudrait le faire en toute rigueur une constante traduisant cet équilibre).

Nous prendrons pour enthalpie de complexation la valeur : $(\Delta h^\circ)_{AB} = - 4000 \text{ cal.mole}^{-1}$, valeur assez proche de celles données par PIMENTEL & Mc CLELLAN ⁽⁷⁰⁾.

A partir de ces valeurs fixées pour les enthalpies, nous avons essayé de trouver deux constantes d'équilibre K_{A_2} et K_{AB} . Pour cela, nous ajustons ces valeurs à l'aide de l'équation V (27) et des courbes expérimentales. Les calculs nécessitent pour chaque valeur de K_{A_2} et K_{AB} la détermination de la fraction molaire x_A de monomolécules d'alcool : x_A étant racine de l'équation V (30). Les calculs ont été faits à l'aide d'un calculateur électronique de bureau (WANG). Nous avons ainsi obtenu des courbes d'enthalpie reproduisant approximativement les courbes expérimentales quant à leur forme et leur amplitude. La figure 20 donne un exemple de la similitude entre courbe calculée par cette méthode et courbe expérimentale pour le mélange acétate de méthyle-méthanol (c'est pour ce mélange que nous avons le meilleur accord). Les calculs faits à l'aide d'un ordinateur permettrait de trouver des valeurs de ces constantes telles que l'accord entre courbes calculées et expérimentales soit parfait pour tous les mélanges étudiés. Mais, après les réserves faites sur le modèle choisi, de telles constantes obtenues ainsi, ne peuvent donner qu'un ordre de grandeur : pour le cas acétate de méthyle-méthanol, les constantes indiquées $K_{AB} = 0,25$ et $K_{A_2} = 4$ apparaissent néanmoins tout à fait raisonnables. Naturellement, il est difficile de comparer ces valeurs avec celles obtenues par spectrographie, valeurs qui sont toutes obtenues pour des solutions très diluées. Or, "les constantes"

d'association ou d'équilibre dont on trouve les valeurs dans la littérature sont généralement données dans l'échelle des concentrations ; ce qui les rend inutilisables à des concentrations autres que celles auxquelles elles ont été déterminées, dans l'ignorance des volumes molaires. D'autre part, ces constantes varient également avec le solvant utilisé (⁸¹).

L'étude des mélanges ester-alcool, que nous avons faite sous l'angle de la théorie des solutions idéales associées reste purement phénoménologique. Les premiers résultats obtenus à l'aide du modèle $A + B + A_2 + AB$ ne sont que relativement satisfaisants, car malheureusement avec les valeurs choisies pour $(\Delta h^\circ)_{A_2}$ et $(\Delta h^\circ)_{AB}$ (- 8000 et - 4000 respectivement), il n'a pas été possible d'obtenir une représentation acceptable des courbes expérimentales, sauf dans le cas du mélange acétate de méthyle-méthanol.

En conclusion, nous pensons que le modèle d'une solution idéale associée, même avec le type de mélange plus général, $A + B + AB + \text{polymères de } A$, n'est pas suffisamment élaboré pour traduire le comportement exact des mélanges étudiés. Il ne tient pas compte, d'une part des différences de taille des molécules, d'autre part des "effets résiduels", c'est-à-dire des effets dus aux interactions de type dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit et aux forces de dispersion. De plus, dans le cas particulier des mélanges étudiés, on ne connaît pas le mode d'association spécifique entre alcool et ester (c'est-à-dire le type de complexe : $AB, A_nB, \dots$).

D'autre part, des travaux en cours dans certains laboratoires (⁸²) doivent pouvoir fixer les limites d'utilisation de la théorie des solutions idéales associées appliquée à différents mélanges.

Nous avons donc abordé l'étude des mélanges ester-alcool à l'aide d'un modèle plus élaboré: le modèle du "quasi-réseau".

C H A P I T R E V I

MODELE DU QUASI-RESEAU D'APRES BARKER

Les travaux de BARKER concernant la théorie des solutions sont issus des travaux fondamentaux de GUGGENHEIM sur l'application de la théorie du réseau aux mélanges liquides de non électrolytes. BARKER s'est intéressé plus particulièrement à l'étude de tels mélanges, où ont lieu des interactions spécifiques. Il semble justifié d'utiliser le modèle de BARKER pour l'interprétation des mélanges ester-alcool.

Nous exposerons les points caractéristiques de ce modèle, nous examinerons les applications qui en ont été faites par BARKER lui-même et par d'autres auteurs et nous verrons quelle contribution il peut apporter à l'étude des mélanges ester-alcool.

VI-1 FONDEMENTS THEORIQUES

Le modèle proposé par BARKER essaye de donner une interprétation des propriétés thermodynamiques des solutions où les interactions entre deux molécules voisines se produisent en des sites privilégiés de ces molécules. Plusieurs articles publiés par BARKER entre 1952 et 1954 établissent les bases de ce modèle et en donnent quelques applications (⁸³ à ⁸⁷).

BARKER adopte, en conséquence, pour représenter le milieu liquide, une structure présentant des analogies avec celle d'un réseau cristallin fait de sites. C'est le modèle du "quasi-réseau" (traduction de quasi-lattice).

Cette représentation est analogue à celle utilisée par GUGGENHEIM pour interpréter les solutions "régulières" (⁸⁸). Le liquide est assimilé à un réseau de coordinance z , et chaque molécule occupe un certain nombre de sites de ce réseau.

BARKER suppose que l'occupation d'un site dépend de la façon dont sont occupés les sites les plus voisins ; c'est-à-dire qu'il existe, pour chaque contact s'établissant entre sites voisins, un équilibre quasi-chimique

Le traitement statistique de ce modèle est réalisé suivant la méthode de BETHE, qui consiste à construire une fonction de partition pour un groupe de sites du réseau, en tenant compte des différents équilibres quasi-chimiques.

De cette fonction de partition sont

déduites des relations traduisant les interactions moléculaires à l'équilibre

Dans le modèle de GUGGENHEIM, pour les solutions régulières, chaque molécule est supposée occuper un même nombre de sites du réseau.

Soit un mélange binaire de N_A molécules de A, de N_B molécules de B, avec $N_A = N(1 - x)$ et $N_B = Nx$, donc $N = N_A + N_B$. Supposons, pour simplifier, qu'une molécule de A et une molécule de B occupent chacune un site, si z est le nombre de coordinance du réseau, il y a en tout $\frac{1}{2} z N$ contacts possibles entre ces molécules : ces contacts correspondent à des paires AA, BB, AB.

Soit zX le nombre de paires AB dans une certaine configuration, le nombre de paires AA sera $\frac{1}{2} z (N_A - X)$

$$BB \quad \frac{1}{2} z (N_B - X)$$

Pour une solution régulière, "l'approximation zéro" consiste à supposer qu'il y a désordre complet (random mixing) dans l'organisation du mélange des molécules A et B, bien que les énergies de contact A-A, A-B, B-B ne soient pas identiques. On obtient alors une valeur moyenne, $\bar{X}$, pour X :

$$\bar{X}^2 = 4 (N_A - \bar{X}) (N_B - \bar{X}) \quad VI (1)$$

Par contre, avec l'équilibre quasi-chimique, qui n'est en fait qu'une approximation, on améliore l'approximation zéro en introduisant un terme de probabilité de contact d'origine énergétique qui fait que l'on a :

$$\bar{X}^2 = 4 (N_A - \bar{X}) (N_B - \bar{X}) e^{-2w/zkT} \quad \text{VI (2)}$$

où k est la constante de BOLTZMANN

$2w/z$ est l'énergie requise pour passer d'un contact AA et d'un contact BB à deux contacts AB.

Dans le modèle de BARKER, on admet l'approximation quasi-chimique et on l'applique à des molécules occupant des nombres de sites différents : ces nombres de sites différents traduisant la nature différente de chaque molécule.

Si des molécules de type A et B sont réparties dans le réseau de coordinance z , une molécule A occupera r_A sites, une molécule B r_B sites.

Soit q_A^z le nombre de sites les plus voisins de la molécule A, on a donc la relation :

$$q_A^z = r_A z - 2r_A + 2$$

BARKER suppose que la surface d'une molécule A dispose de q_A^z points de contact. A chacun de ces points de contact est associée une énergie d'interaction spécifique de ce point et de celui de la molécule voisine avec lequel il est en interaction.

Ainsi, si une molécule A et une molécule B sont voisines, de telle manière que le point de contact (k) de A est en contact avec le point de contact (l) de B, l'énergie de contact du contact k-l est

$${}^*U_{k-l}^{AB} \quad \text{avec} \quad 1 \leq k \leq q_A z$$

$$1 \leq l \leq q_B z$$

D'une façon générale, notons par ${}^*U_{kk}$, ${}^*U_{ll}$, ${}^*U_{kl}$ les énergies de contact des contacts k-k, l-l, k-l, on peut dire formellement qu'un contact du type k-l est formé à la suite d'une "réaction" (ou d'un équilibre quasi-chimique) du type $(k-k) + (l-l) \rightleftharpoons 2(k-l)$

$$\text{et la quantité } U_{kl} = {}^*U_{kl} - \frac{{}^*U_{kk} + {}^*U_{ll}}{2} \quad \text{VI (3)}$$

est dite énergie de formation du contact (k-l)

et comme conséquence de cette écriture

$$U_{kk} = U_{ll} = 0$$

On écrit
 en outre: ${}^*\eta_{kl} = e^{-{}^*U_{kl}/kT}$ $\eta_{kl} = e^{-U_{kl}/kT}$ VI (4)

Comme hypothèse fondamentale, on pose que les énergies *U sont en particulier indépendantes de la concentration.

Pour deux molécules A et B, l'approximation quasi-chimique permet d'obtenir le nombre N_{ik}^{AB} d'interactions (ou de contacts) entre les points de contact i de A soit (i^A) et k de B soit (k^B)

$$(N_{ik}^{AB})^2 = 4 (N_{ii}^{AA} \cdot N_{kk}^{BB}) \cdot (\eta_{ik}^{AB})^2 \quad \text{VI (5)}$$

De plus, il y a une relation nécessaire entre les nombres de contacts N_{ik}^{AB} de la forme

$$2 N_{ii}^{AA} + \sum_{B,k} N_{ik}^{AB} = N_A \quad \text{VI (6)}$$

$$\text{où } k^B \neq i^A$$

BARKER suppose d'autre part que les $q_A z$ points de contact d'une molécule A appartiennent à un certain nombre de classes, chaque classe correspondant à des points de contact de nature différente. Soit Q_μ^A le nombre de points de contact de la classe μ pour la molécule A. Les conditions quasi-chimiques peuvent s'écrire pour l'ensemble des classes de points de contact.

$$(N_{\mu\nu}^{AB})^2 = 4 (N_{\mu\mu}^{AA}) \cdot (N_{\nu\nu}^{BB}) \cdot (\eta_{\mu\nu}^{AB})^2 \quad \text{VI (7)}$$

avec

$$2 N_{\mu\mu}^{AA} + \sum_{B,\nu} N_{\mu\nu}^{AB} = Q_\mu^A N_A \quad \text{VI (8)}$$

où $v^B \neq \mu^A$

On introduit en plus les paramètres x_μ^A et x_ν^B relatifs à A et B définis par $N_{\mu\nu}^{AB} = 2 x_\mu^A x_\nu^B \eta_{\mu\nu}^{AB} N$ pour $\mu^A \neq \nu^B$
 $= (x_\mu^A)^2 \cdot N$ pour $\mu^A = \nu^B$

La fonction de partition pour la solution est

$$Q = \sum_{N_{\mu\nu}^{AB}} g(N_{\mu\nu}^{AB}, \dots, N_A, \dots) \prod e^{(N_{\mu\nu}^{AB} \text{ Log } * \eta_{\mu\nu}^{AB})}$$

où $g(N_{\mu\nu}^{AB}, \dots, N_A, \dots)$ est le nombre de façons possibles de disposer les molécules de A et de B dans le réseau, pour un nombre donné de contact $N_{\mu\nu}^{AB}$.

BARKER déduit de cette fonction de partition les fonctions thermodynamiques de la solution ; il obtient les expressions suivantes :

pour l'énergie libre

$$G = -kT \text{ Log } Q$$

$$= -kT \left[\text{Log } g + \sum_{\mu^A \neq \nu^B} N_{\mu\nu}^{AB} \text{ Log } \eta_{\mu\nu}^{AB} + \frac{1}{2} \sum_A N_A \sum_{\mu} Q_\mu^A \text{ Log } * \eta_{\mu\mu}^{AA} \right] \text{ VI. (10)}$$

et l'enthalpie

$$H = -kT \left[\sum_{\mu^A \neq \nu^B} N_{\mu\nu}^{AB} \text{Log } \eta_{\mu\nu}^{AB} + \frac{1}{2} \sum_A N_A \sum_{\mu} Q_{\mu}^A \text{Log } \eta_{\mu\mu}^{AA} \right] \quad \text{VI (11)}$$

Pour les grandeurs thermodynamiques d'excès, BARKER obtient les expressions suivantes :

pour les potentiels chimiques d'excès μ_A^E

$$\mu_A^E = RT \left[\sum_{\mu} Q_{\mu}^A \text{Log } \frac{x_{\mu}^A}{x_A x_{\mu}^{A_1}} + r_A \left(\frac{1}{2} z - 1 \right) \text{Log } \frac{\sum_B r_B x_B}{r_A} \right] \quad \text{VI (12)}$$

d'où pour l'enthalpie molaire libre d'excès g^E

$$g^E = \sum x_A \mu_A^E \quad \text{VI (13)}$$

et pour l'enthalpie molaire d'excès

$$h^E = -2 RT \left[\sum_A \sum_{\mu, \nu} (x_{\mu}^A x_{\nu}^A - x_A x_{\mu}^{A_1} x_{\nu}^{A_1}) \eta_{\mu\nu}^{AA} \text{Log } \eta_{\mu\nu}^{AA} + \sum_{A \neq B} \sum_{\mu, \nu} x_{\mu}^A x_{\nu}^B \eta_{\mu\nu}^{AB} \text{Log } \eta_{\mu\nu}^{AB} \right] \quad \text{VI (14)}$$

Les paramètres x_{μ}^A étant déterminés par les équations suivantes :

$$x_{\mu}^A \sum_{\mu\nu} \eta_{\mu\nu}^{AB} x_{\nu}^B = \frac{Q_{\mu}^A}{2} x_A \quad \text{VI (15)}$$

Dans l'équation VI (14) les paramètres x_{μ}^{A1} ont pour valeurs celles des paramètres x_{μ}^A quand $x_A = 1$ (ici dans la partie relative au modèle de BARKER, x_A est la fraction molaire du composant A).

Il convient de remarquer dès à présent que l'expression donnant l'enthalpie h^E comporte deux termes : le premier est relatif aux interactions entre molécules de même nature, il traduit donc "l'autoassociation" de l'un ou l'autre des composants (ou des deux) ; le deuxième terme traduit les interactions entre molécules différentes.

Dans ce qui suit, seules nous intéressent les équations VI (14) et VI (15).

Il est important de remarquer, en outre, que le modèle du réseau de GUGGENHEIM ou de BARKER ne tient pas compte des variations de volume au cours du mélange, variations qui ont pratiquement lieu pour tous mélanges.

D'autre part, par suite de l'hypothèse selon laquelle les énergies de contact sont indépendantes de la concentration, donc restent constantes dans le processus de mélange, le volume total du liquide au cours du mélange reste constant.

C'est pourquoi, certains auteurs ont estimé qu'avec ce modèle du réseau les fonctions thermodynamiques obtenues ne peuvent correspondre qu'à des processus de mélange se déroulant à volume constant et non à pression constante. Effectivement, SCOTT ⁽⁹³⁾ ainsi que Mc GLASHAN et coll. ⁽⁹²⁾ ont constaté que ce modèle du réseau reproduisait beaucoup mieux les énergies d'excès à volume constant que les enthalpies obtenues expérimentalement à pression constante.

Nous utiliserons donc, au lieu de h^E - voir paragraphe III-4 - l'énergie d'excès à volume constant. C'est une grandeur calculée obtenue par dérivations et approximations successives à partir des équations de la thermodynamique classique étendues aux grandeurs d'excès. En première approximation, SCATCHARD ⁽⁹⁴⁾, SCOTT ⁽⁹³⁾, Mc GLASHAN ⁽⁹²⁾ et DIAZ- PÉNA ⁽⁹⁵⁾ sont arrivés à la même formule

$$u_v^E \approx h_p^E - T v_p^E \frac{\alpha}{\kappa} \quad \text{VI (16)}$$

Avant d'examiner quelle contribution la théorie de BARKER peut apporter à l'étude des mélanges ester-alcool, nous allons voir comment elle a été appliquée aux différents mélanges étudiés.

VI-2 APPLICATION DU MODELE DE BARKER

BARKER a établi cette théorie dans le but d'interpréter particulièrement les mélanges où se forment des liaisons hydrogène : par exemple des mélanges entre alcools et différents solvants. Beaucoup d'autres auteurs ont par la suite utilisé la théorie de BARKER pour l'interprétation de tels mélanges, mais également de mélanges où ne se forment pas de liaison hydrogène. En fait, il semble que l'interprétation des mélanges avec liaisons hydrogène soit un succès de cette théorie ; car on peut considérer que l'énergie mise en jeu par la formation de liaisons hydrogène est relativement grande par rapport aux autres énergies d'interaction en phase liquide, et qu'elle constitue une limite d'utilisation de l'approximation quasi-chimique.

REMARQUE

Nous utiliserons les expressions suivantes avec une signification équivalente "paramètre énergétique" ; "énergie de formation de contact" qu'il ne faut pas confondre avec "énergie de contact".

a) - Mélanges avec liaisons hydrogène

alcools-tétrachlorure de carbone

BARKER trouve un accord satisfaisant entre valeurs calculées et valeurs expérimentales pour les grandeurs de mélange des mélanges méthanol-tétrachlorure de carbone ⁽⁸³⁾ et éthanol-tétrachlorure de carbone ⁽⁸⁵⁾. Il utilise pour cela les grandeurs expérimentales, c'est-à-dire obtenues à pression constante et il constate que trois énergies de

formation de contact ou trois paramètres permettent d'interpréter ces mélanges. Un paramètre correspondant à la liaison hydrogène de l'alcool, un autre pour le contact hydrogène hydroxylé avec la molécule de tétrachlorure et un troisième pour le contact oxygène de l'alcool avec la molécule de tétrachlorure de carbone. Cependant, BARKER "ajuste" simultanément les valeurs pour ces trois paramètres, il obtient alors plusieurs jeux de valeurs pouvant satisfaire, tout au moins mathématiquement, les différents systèmes d'équations, à partir de valeurs expérimentales identiques. Il constate que l'on peut attribuer à l'énergie de formation de contact correspondant à la liaison hydrogène une valeur comprise entre 3000 et 5000 cal. mole⁻¹. Cette pluralité de valeurs pour l'énergie de formation d'un même contact n'étant pas un résultat acceptable pour une interprétation thermodynamique rationnelle, la plupart des auteurs, en étudiant des séries homologues de composés, se sont efforcés de déterminer d'une façon plus univoque les valeurs d'énergie de formation de contact pour une interaction donnée. (C'est cette façon d'opérer que nous adopterons également).

Ainsi, DACRE & BENSON (⁹⁶), au cours d'une étude systématique des mélanges d'alcools aliphatiques avec le tétrachlorure de carbone ont utilisé deux paramètres : l'un correspondant aux contacts H (de OH) avec la molécule de CCl₄, l'autre correspondant à la formation de la liaison hydrogène. La valeur de ce dernier paramètre étant fixée ($\approx - 5000$ cal. mole⁻¹), la valeur du premier est "ajustée". Dans la plupart des cas, l'accord, entre valeurs calculées et expérimentales qu'ils obtiennent est très satisfaisant.

alcools-carbures aromatiques

BARKER a interprété le mélange méthanol-benzène (⁸³) de la même façon que les mélanges alcools-tétrachlorure de carbone, en utilisant trois paramètres énergétiques ; l'accord est satisfaisant entre valeurs calculées et expérimentales, cependant, les valeurs de certaines énergies sont déterminées simultanément. GOATES, SNOW & JAMES ont appliqué la théorie de BARKER aux mélanges alcool-hydrocarbures aromatiques (^{89,90}) en ajustant qu'une seule valeur d'énergie à la fois. L'accord est très satisfaisant, entre valeurs calculées et expérimentales, pour tous les mélanges des alcools aliphatiques (de C = 1 à C = 5) avec le benzène, le toluène et l'éthylbenzène. Il convient de remarquer cependant que les grandeurs utilisées sont celles obtenues à pression constante. D'autre part, la valeur de l'énergie associée à la liaison hydrogène a été déterminée au préalable par ces mêmes auteurs avec le mélange éthanol-cyclohexane. Les énergies nécessaires à l'interprétation de ces systèmes sont déterminées successivement et individuellement en fixant une valeur pour chacune des autres énergies (en leur donnant, soit une valeur déjà trouvée avec un autre système, soit la valeur zéro).

mélanges où n'interviennent pas des alcools

BARKER a constaté que la théorie du quasi-réseau pouvait s'appliquer à des mélanges tels que chloroforme-benzène (⁸⁷), cependant, ne disposant pas d'un grand nombre de valeurs expérimentales pour différents autres mélanges, il n'a pas fait d'étude systématique.

WILLIAMSON & coll. (¹⁰⁹) se sont intéressés au mélange 1-hydropentadécafluoro-n-heptane + 1:4 dioxane. Il semble que, dans ce cas, la théorie de BARKER traduit les deux effets opposés mis en jeu par un tel système : liaison hydrogène d'une part et interaction entre la partie fluorée du fluorocarbène avec la molécule de dioxane d'autre part. Ces mêmes auteurs ont interprété également les mélanges monoéther-chloroforme (¹¹⁰)

Enfin, MALCOLM et coll. (¹⁰⁶ à ¹⁰⁸) ont étudié les mélanges de polyéthers avec le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Cependant, ils font l'hypothèse qu'une seule liaison hydrogène se forme avec chaque oxygène de l'éther : ils attribuent alors un seul contact de "type oxygène" à chaque oxygène et, afin de conserver à la molécule d'éther le nombre total de points de contact, l'autre contact porté par chaque oxygène est assimilé à un contact hydrogène hydrocarboné. Nous essayerons de voir, dans le cas des mélanges esters-alcool comment se traduit une hypothèse de ce genre.

b) - Mélanges sans liaison hydrogène

Plusieurs auteurs ont essayé d'interpréter, à l'aide de la théorie de BARKER, des mélanges où ne se forment pas des liaisons hydrogène.

mélanges éthers-CCl₄

WILLIAMSON et coll. (¹¹⁰) constatent dans le cas de ces mélanges qu'un même jeu de paramètres énergétiques ne peut s'appliquer à tous les mélanges qu'ils étudient. Les énergies de mélange utilisées sont des énergies obtenues à volume

constant. Il se peut que les hypothèses structurales faites pour étudier ces mélanges ne tiennent pas compte de tous les contacts possibles de la molécule d'éther. Cette étude est à rapprocher de celle faite par MALCOLM et coll. pour les mélanges de polyéthers et de tétrachlorure de carbone où l'accord entre valeurs calculées et expérimentales n'est pas toujours parfait. L'étude faite par KEHIAIAN (^{111,112}) pour les mélanges éthers-alcanes permettra de déterminer des paramètres énergétiques utilisables dans le cas des mélanges éthers et polyéthers plus tétrachlorure de carbone.

mélanges d'hydrocarbures

Si Mc GLASHAN et coll. (⁹²) ont étudié les mélanges alcane-alcane sans utiliser la théorie de BARKER (dans ce cas, en effet, l'approximation zéro s'applique avec succès parce que les énergies de liaisons dues aux forces de dispersion sont très faibles), de nombreux autres auteurs ont abordé les mélanges d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques sous l'angle de la théorie de BARKER.

JONES, POON, LAMA & B.C.Y. LU (¹⁰³) ont étudié les mélanges benzène-carbures aliphatiques. Ils ont utilisé la valeur du paramètre énergétique ($U = 70 \text{ cal.mole}^{-1}$) obtenu par GOATES & coll. (⁹¹). Cette énergie correspond aux contacts entre les hydrogènes d'un carbure aromatique et ceux d'un carbure aliphatique. Or, avec cette valeur, l'accord entre valeurs calculées et expérimentales n'est pas parfait. JONES & coll. ont donc proposé de déterminer, pour chaque mélange étudié, un nouveau paramètre énergétique affecté à chaque molécule ; de cette façon ils obtiennent une valeur

moyenne de ce paramètre ($62 \text{ cal. mole}^{-1}$)

Au cours d'un travail relatif aux mélanges de cyclohexane avec des hydrocarbures à chaîne linéaire, VESELY et PICK (¹⁰⁴) ont constaté également qu'une seule valeur de l'énergie d'interaction ne pouvait s'appliquer à tous ces mélanges. Ils font l'hypothèse suivante : l'énergie d'interaction entre les hydrogènes de la molécule de cyclohexane et les hydrogènes d'un carbure aliphatique dépend du nombre de points de contact de ce dernier type de molécule ; cette énergie atteignant une valeur limite quand le nombre de carbones de la chaîne hydrocarbonée tend vers l'infini.

Actuellement, BENSON & coll. font un travail expérimental très important qui leur permet d'obtenir un grand nombre de grandeurs de mélange et ils essayent d'interpréter ces résultats à l'aide de différentes théories. Ainsi, ils ont appliqué la théorie de BARKER aux mélanges carbures aromatiques-carbures aliphatiques cycliques (⁹⁷) d'une part, et aux mélanges suivants d'autre part (⁹⁸ à ¹⁰⁰) benzène-toluène, benzène-isomères du xylène, toluène-isomères du xylène et mélanges des isomères du xylène. Dans la plupart des cas, ils utilisent des grandeurs de mélange à volume constant et l'accord entre la théorie et l'expérience est très satisfaisant. Cette étude est très intéressante, car elle permet de voir qu'un jeu de paramètres peut servir à interpréter un grand nombre de systèmes. Cependant, pour les derniers mélanges cités, où une très faible énergie de mélange est mise en jeu, BENSON & coll. trouvent que la théorie de FLORY (¹⁰¹) donne une meilleure représentation des résultats expérimentaux.

Au cours d'un travail très récent (¹⁰²), BENSON et coll. ont constaté que la théorie de BARKER ne pouvait pas s'appliquer aux mélanges du cyclohexane avec les isomères *cis* et *trans* de la décaline. D'après ces auteurs, les formes des courbes u_v^E et h_p^E pour ces mélanges sont nettement différentes et il n'est plus possible, dans l'optique de la théorie, de substituer l'énergie interne d'excès à volume constant à l'enthalpie d'excès à pression constante (les courbes $u_v^E(x)$ sont toujours positives, celles de $h_p^E(x)$ changent de signe pour des concentrations élevées en isomère de la décaline).

Enfin, BHATTACHARYYA, MITTRA & MUKHERJEE (¹⁰⁵) ont appliqué la théorie de BARKER à des mélanges tels que toluène-fluorobenzène et méthylcyclohexane-fluorobenzène, où les molécules de chacun des constituants ont des tailles très différentes. Ces auteurs attribuent l'écart entre valeurs calculées et expérimentales pour ces systèmes, au fait que les molécules considérées sont mal représentées dans la structure du réseau : c'est-à-dire par exemple qu'un atome de fluor ne peut occuper tout seul un site du réseau avec une coordinance 4. Ils pensent d'autre part que la théorie ne tient pas compte de l'entropie non combinatoire (⁸⁸). Ils obtiennent alors un meilleur accord entre les prévisions de la théorie et l'expérience en utilisant une "énergie libre coopérative". Cependant, les calculs qu'ils font ne concernent que des mélanges équimolaires, il est donc difficile de voir si l'accord ainsi obtenu est général pour toute l'échelle de concentration.

Les différentes applications de la théorie de BARKER faites par BARKER lui-même et par d'autres auteurs nous conduisent à faire les remarques suivantes :

L'intérêt de cette théorie, telle qu'elle est généralement utilisée, est de trouver un jeu d'énergies de formation de contact (ou de paramètres énergétiques) plausibles qui puissent s'appliquer à toute une série de mélanges homologues, afin de prévoir ou de calculer des fonctions thermodynamiques d'excès de ces systèmes.

D'autre part, le domaine d'application de ce modèle dépend de l'ordre de grandeur des principales énergies de formation de contact mise en jeu ; la limite supérieure étant de quelques milliers (5 à 6000) de calories, la limite inférieure de quelques calories (> 10).

Pour notre part, nous avons voulu voir comment elle pouvait s'appliquer aux mélanges ester - alcool.

VI-3 INTERPRETATION DES MELANGES ESTER-ALCOOL SUIVANT LE MODELE DE BARKER

Certains auteurs ont cherché à interpréter certaines fonctions thermodynamiques de tels mélanges à l'aide du modèle de BARKER. Ainsi, SWEENEY et ROSE (¹¹³) ont trouvé les énergies de formation de contact suivantes

$U = -5300 \text{ cal.mole}^{-1}$ pour la liaison hydrogène des alcools

$U' = -4300 \text{ cal.mole}^{-1}$ pour la liaison hydrogène alcool-ester

Ces paramètres ont été déterminés en utilisant les résultats de l'équilibre liquide-vapeur pour ces mélanges. Les courbes d'équilibre liquide-vapeur qu'ils obtiennent par le calcul en utilisant ces deux paramètres et par l'expérience sont en accord pour des mélanges d'un alcool et de l'ester acétique correspondant.

LEWELL & KRISTMANSON (¹¹⁴), utilisant ces deux seuls paramètres énergétiques, trouvent également un accord satisfaisant pour les courbes d'équilibre liquide-vapeur avec différents mélanges ester-alcool.

Nous avons essayé d'interpréter les mélanges que nous avons étudiés avec ces deux paramètres énergétiques, mais l'accord entre les courbes u_v^E ainsi calculées et expérimentales n'est pas satisfaisant - voir figures 22 -. On constate en outre, qu'avec ces valeurs U et U' on ne peut différencier entre eux les différents mélanges. On obtient pratiquement la même courbe u_v^E pour tous les mélanges.

Il se peut qu'un tel désaccord soit consécutif au choix de la grandeur thermodynamique fait par SWEENEY et ROSE pour déterminer les deux paramètres (les courbes d'équilibre liquide-vapeur).

Nous avons donc cherché à interpréter la fonction u_v^E pour les mélanges ester-alcool à l'aide du modèle de BARKER.

Dans tout ce qui suit, l'ester sera en général l'acétate d'éthyle ; c'est pour cet ester que nous avons le plus grand nombre de résultats expérimentaux.

Pour aborder l'étude d'un mélange binaire A-B, sous l'angle de la théorie de BARKER, il faut, en tenant compte de la structure et des propriétés chimiques de chaque composant, répertorier tous les points de contact caractéristiques de la molécule (B désignera toujours l'ester, A l'autre solvant). Pour chaque produit utilisé au cours de ce travail, nous avons adopté la même représentation que celle utilisée généralement.

Nous avons adopté également, comme le font tous les auteurs, un réseau de coordinance $z = 4$.

Pour représenter les hydrocarbures, nous avons conservé le schéma utilisé par GOATES & coll. (^{89 à 91}) : c'est-à-dire que chaque groupement CH_3 ou CH_2 occupe un site du réseau et ne possède que des points de contact hydrogène hydrocarboné (I). Pour chaque molécule, il y a autant de points de contact, Q_I^A , que d'hydrogènes portés par la chaîne de l'hydrocarbure.

Pour les alcools et l'ester, nous avons repris la représentation utilisée par SWEENEY & ROSE (¹¹³). On admet que le nombre de sites occupés par une molécule d'alcool est égal au nombre de carbones de sa chaîne plus un, le site correspondant au groupement OH soit $r_A = (n + 1)$.

La molécule d'alcool sera caractérisée par trois classes de points de contact : des points de contact hydrogène hydrocarboné I (le nombre étant Q_I^A), des points de contact oxygènes O (le nombre étant $Q_O^A = 2$) et un point de contact hydrogène hydroxylé H (le nombre étant $Q_H^A = 1$). Suivant le modèle adopté, il y a autant de points de contact hydrogène (I) hydrocarboné que d'hydrogènes sur la chaîne de l'alcool, soit

$$Q_I^A = (2n + 1)$$

De la même façon, on admet que le nombre de sites occupés par une molécule d'ester est égal au nombre n' de carbones de l'ester plus un, le site correspondant à l'oxygène du groupement C-O-C soit :

$$r_B = (n' + 1)$$

La molécule d'ester est caractérisée par trois classes de points de contact : des points de contact hydrogène hydrocarboné (I) ($Q_I^B = 2 n'$), des points de contact oxygène carboxylé (O) pour C=O ($Q_O^B = 2$) et des points de contact oxygène (O') du groupement C-O-C ($Q_{O'}^B = 2$) - voir le tableau XXIX pour la représentation des molécules utilisées et les valeurs des différentes classes de contact.

Comme nous l'avons vu dans ses applications, l'utilisation généralement faite du modèle de BARKER conduit à une systématique dans l'étude des différents mélanges afin de déterminer de façon univoque une énergie de formation de contact pour un contact donné dans un système, d'utiliser cette énergie dans un autre système et ainsi de suite.

Nous avons donc, dans cet esprit, examiné les mélanges acétate d'éthyle-hexane et-cyclohexane d'une part pour voir si le modèle de BARKER pouvait rendre compte de l'énergie u_V^E pour ces mélanges, mais d'autre part et spécialement pour déterminer des paramètres énergétiques utilisables dans les systèmes ester-alcool.

a) - Mélanges acétate d'éthyle-hexane, cyclohexane

α - Hypothèses

Nous avons supposé que les points de contact de la molécule d'ester se répartissent en trois classes, mais que les points de contact oxygène appartiennent à deux classes identiques.

Dans une molécule d'ester, les 2 oxygènes (des groupements C=O et C-O-C) sont à priori différents. Cependant on admet - voir chapitre V - qu'il peut se former des liaisons hydrogène sur ces deux oxygènes.

D'autre part, certains auteurs (⁵⁹) ont montré que l'oxygène étheroxyde est meilleur accepteur de protons que l'oxygène carbonylé mais, quand ces deux types d'oxygène sont présents simultanément dans une même molécule (ester), ce caractère accepteur de protons est inversé. Pour notre part, comme nous l'indiquons précédemment, nous pensons entreprendre une étude systématique par spectrographie qui permettrait de différencier plus catégoriquement ces deux oxygènes. Pour le moment, en l'état actuel de nos connaissances, en première approximation, pour l'utilisation du modèle de

BARKER, nous considèrerons que ces deux oxygènes sont à peu près identiques dans une molécule d'ester.

Les molécules d'hexane et de cyclohexane n'interviennent que par des points de contact appartenant à une seule classe : des points de contact hydrogène hydrocarboné.

Cependant, nous avons supposé que les différents hydrogènes hydrocarbonés n'ont pas le même caractère dans une molécule d'ester et dans une molécule d'hydrocarbure. Nous utiliserons donc deux énergies de formation de contact différentes pour l'établissement des contacts oxygène-hydrogènes hydrocarbonés, suivant que ces hydrogènes appartiennent à la molécule d'ester ou à la molécule d'hexane. Comme conséquence, il faudrait introduire une énergie de formation de contact entre ces hydrogènes hydrocarbonés appartenant à deux molécules différentes, ester et hexane, mais raisonnablement on peut penser que cette énergie est faible et nous supposerons même, en première approximation, qu'elle est nulle.

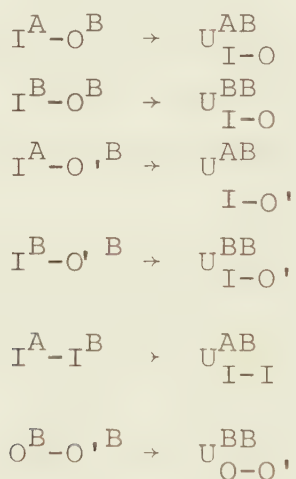
Les hypothèses que nous faisons dans ce qui précède ne peuvent constituer qu'une approche du problème que constituent les interactions mises en jeu par les esters.

Cependant, en introduisant une énergie de formation de contact entre les hydrogènes et les oxygènes appartenant à l'ester, on introduit dans une certaine mesure, mais de façon très empirique, "l'autoassociation" de l'ester. Cette autoassociation est admise implicitement (⁶⁰⁻¹¹⁷).

Qualitativement, une preuve de cette "autoassociation" est fournie par la chaleur de mélange assez fortement endothermique que nous trouvons pour le système ester-hexane : cette chaleur de mélange ne pouvant être attribuée essentiellement qu'à la destruction des liaisons de type dipôle-dipôle de l'ester.

β - Estimation des énergies de formation de contact

La combinaison des points de contact appartenant à 4 classes de contact, I^A , I^B , O^B , O'^B , portés par des molécules d'acétate d'éthyle et d'hydrocarbure A, indique qu'il y a 6 possibilités de contact, ces contacts correspondent à 6 paramètres énergétiques dont dépendent les énergies u_v^E : nous affectons aux contacts (k^i-l^j) les énergies respectives U_{kl}^{ij}



D'après les hypothèses faites, on pose :

$U_{I-O}^{BB} \approx U_{I-O'}^{BB} = U_1$: ce paramètre énergétique traduira en quelque sorte la cohésion de l'ester, c'est-à-dire "l'autoassociation" supposée.

$U_{I-O}^{AB} \approx U_{I-O'}^{AB} = U_2$: ce paramètre énergétique est relatif aux interactions des hydrogènes de l'hydrocarbure avec les oxygènes de l'ester.

$U_{O-O'}^{BB} \approx 0$ puisque l'on a supposé les deux oxygènes de l'ester identiques.

$U_{I-I}^{AB} = U_3 \approx 0$ en première approximation.

Ce paramètre devrait traduire la différence entre hydrogènes de l'ester et de l'hydrocarbure, mais on estime qu'elle est très faible.

Nous aurions donc 2 paramètres à déterminer.

A l'aide du formalisme établi par BARKER (VI (14) et VI (15)) et relatif à l'énergie u_v^E , nous avons "ajusté" empiriquement un seul de ces paramètres : l'énergie U_1 . En effet, nous avons pris pour U_2 la valeur $U_2 = 350 \text{ cal. mole}^{-1}$. Cette valeur a été déterminée par MALCOLM & coll. (¹⁰⁶) pour des contacts hydrogène hydrocarboné-oxygène étheroxyde (à partir des mélanges éther-chloroforme). C'est la seule valeur que nous ayons trouvée pour ce type de contact, elle semble relativement importante. Il est vraisemblable qu'elle ne peut donner qu'un ordre de grandeur et qu'il faudra redéterminer ce paramètre à partir de mélanges éther-alcane par exemple.

L'équation VI (14) permet d'écrire l'expression de l'énergie interne d'excès à volume constant

$$u_V^E = -2RT \left[\eta_1 \text{Log } \eta_1 \left\{ (x_{I O}^{B_1 B_1} - x_{I O}^{B_1} x_{O'}^{B_1}) + (x_{I O'}^{B_1 B_1} - x_{O'}^{B_1} x_{I O'}^{B_1}) \right\} \right. \\ \left. + \eta_2 \text{Log } \eta_2 \left\{ x_{I O}^{A B} + x_{I O'}^{A B} \right\} + \eta_3 \text{Log } \eta_3 x_{I O}^A x_{I O'}^B \right] \quad \text{VI (17)}$$

où $\eta_1 = e^{-U_1/RT}$, $\eta_2 = e^{-U_2/RT}$, $\eta_3 = e^{-U_3/RT} = 1$

Le système d'équation VI (15) permet de calculer les paramètres x_{μ}^A et x_{ν}^B et nous avons

$$\begin{aligned} x_{O'}^B (x_{O'}^B + x_{O'}^{B_1} + x_{I O'}^B \eta_1 + x_{I O}^A \eta_2) &= Q_O^B \frac{x}{2} \\ x_{O'}^B (x_{O'}^B + x_{O'}^{B_1} + x_{I O'}^B \eta_1 + x_{I O}^A \eta_2) &= Q_{O'}^B \frac{x}{2} \quad \text{VI (18)} \\ x_I^B (x_{O'}^B \eta_1 + x_{O'}^{B_1} \eta_1 + x_{I O'}^B + x_{I O}^A \eta_3) &= Q_I^B \frac{x}{2} \\ x_I^A (x_{O'}^B \eta_2 + x_{O'}^{B_1} \eta_2 + x_{I O'}^B \eta_3 + x_{I O}^A) &= Q_I^A \frac{1-x}{2} \end{aligned}$$

et également pour $x = 1$ (ester pur)

$$\begin{aligned} x_{O'}^{B_1} (x_{O'}^{B_1} + x_{O'}^{B_1} + x_{I O'}^{B_1} \eta_1) &= Q_{O'}^{B_1}/2 \\ x_{O'}^{B_1} (x_{O'}^{B_1} + x_{O'}^{B_1} + x_{I O'}^{B_1} \eta_1) &= Q_{O'}^{B_1}/2 \quad \text{VI (19)} \\ x_I^{B_1} (x_{O'}^{B_1} \eta_1 + x_{O'}^{B_1} \eta_1 + x_{I O'}^{B_1}) &= Q_I^{B_1}/2 \end{aligned}$$

η_2 et η_3 étant donnés, le paramètre η_1 a été fixé empiriquement - voir remarque 2 page 93 -, c'est-à-dire qu'on lui attribue la valeur qui vérifie simultanément les équations VI (17, 18, 19) pour des valeurs "expérimentales" u_V^E et x

données. Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

pour le mélange acétate d'éthyle-hexane

$$\eta_1 = 0,900 \text{ soit } U_1 = 62,4 \text{ cal. mole}^{-1}$$

pour le mélange acétate d'éthyle-cyclohexane

$$\eta_1 = 0,895 \text{ soit } U_2 = 65,7 \text{ cal. mole}^{-1}$$

En utilisant pour ces deux mélanges les valeurs des paramètres U regroupés dans le tableau XXX, nous avons recalculé les valeurs de u_V^E pour chaque mélange. La figure 21 permet de voir que l'accord est très satisfaisant, dans le cas des deux mélanges, entre courbes u_V^E d'origine expérimentale et celles calculées par la théorie de BARKER

REMARQUES

1) - Choix du paramètre U_1

A l'aide des équations VI (17, 18, 19), la détermination des paramètres U se fait généralement pour les valeurs $x = 0,5$ et $u_V^E(0,5)$, car on admet que pour cette fraction molaire, l'énergie correspondante de mélange est connue avec le minimum d'erreur. On admet également une hypothèse fondamentale de la théorie de BARKER, à savoir que les paramètres U doivent être indépendants de la concentration. Pour les mélanges acétate d'éthyle-hexane et cyclohexane et avec les hypothèses faites, la valeur de U_1 retenue est celle obtenue en faisant la moyenne de cette valeur pour les fractions molaires $x = 0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,6$ et $0,7$.

Cette valeur est pratiquement égale à celle trouvée pour $x = 0,5$. On constate donc que U_1 est pratiquement indépendant de la concentration.

2) - Calculs numériques

La détermination de U_1 se fait en "ajustant" sa valeur en fonction des valeurs "expérimentales" de u_V^E . Cela consiste à trouver pour chaque valeur de u_V^E et x correspondant la valeur de U_1 satisfaisant à l'équation VI (17) ; nous n'avons pas utilisé, comme on le fait généralement, une méthode d'approximations successives, nous avons fait un "balayage" systématique, avec un pas de plus en plus réduit autour de la valeur U_1 supposée. Cependant, la résolution de l'équation VI (17) demande au préalable la résolution de deux systèmes d'équations non linéaires VI (18) et VI (19) afin d'obtenir (pour des valeurs données de x et u_V^E) pour chaque valeur de U_1 (au cours du "balayage") les différentes valeurs des paramètres X .

La résolution de ces systèmes se fait en utilisant la méthode itérative de NEWTON-RAPHSON . 15 itérations ont été suffisantes pour obtenir les différents paramètres X . Tous ces calculs ont été effectués sur ordinateur I.B.M. 7044.

γ - *Conclusions*

Les paramètres énergétiques trouvés ont une signification physique conventionnelle, par rapport au modèle de solution adopté ; ils traduisent dans une certaine mesure "l'autoassociation" par moments dipolaires de la molécule d'ester.

Les paramètres énergétiques obtenus pour caractériser les interactions ester-hexane et ester-cyclohexane sont pratiquement identiques, ce résultat était prévisible puisque le modèle du réseau tel qu'on l'emploie ne permet de différencier l'hexane et le cyclohexane que par le nombre de points de contact hydrogène. Il faut remarquer également, qu'expérimentalement on ne peut les différencier par leur enthalpie de mélange, et que l'incertitude sur les énergies d'excès exclue toute comparaison. Cependant, nous conserverons l'énergie trouvée pour le mélange hexane-acétate d'éthyle et nous l'utiliserons pour l'étude des mélanges de l'acétate d'éthyle avec les différents alcools étudiés.

b) - Mélanges acétate d'éthyle-alcools

a - Hypothèses

En ce qui concerne la molécule d'acétate d'éthyle, nous formulons les mêmes hypothèses que précédemment, c'est-à-dire que nous supposons que la molécule d'ester a le même nombre de points de contact appartenant aux mêmes classes de contact, en solution dans les hydrocarbures (hexane, cyclohexane) et dans les alcools à chaîne linéaire.

Cette supposition nous conduit à considérer que la molécule d'ester a, en présence d'alcool, le même type "d'autoassociation" ; nous conserverons donc l'énergie U_1 trouvée précédemment et caractérisant cette autoassociation.

D'autre part, on suppose que les hydrogènes hydrocarbonés de la molécule d'alcool se comportent vis-à-vis des oxygènes de l'ester comme ceux d'une molécule d'hydrocarbure, donc nous utiliserons également l'énergie U_2 trouvée précédemment.

Comme conséquence de ces premières hypothèses, on conserve une énergie d'interaction $U_3 = 0$ entre hydrogènes hydrocarbonés différents (ceux de l'ester et ceux de l'alcool).

On admet enfin qu'il y a autoassociation, caractérisée par l'énergie d'interaction U_4 , de l'alcool par liaisons hydrogène et, d'autre part, nous supposons qu'il s'établit des liaisons hydrogène entre l'alcool et les oxygènes des groupements $C=O$ et $C-O-C$ de l'ester. On ne distinguera pas, comme nous l'avons fait précédemment, les liaisons hydrogène établies avec l'un ou l'autre de ces deux groupements et nous leur attribuerons la même énergie d'interaction U_5 .

En affectant une valeur unique aux énergies de formation des liaisons hydrogène qui s'établissent sur les deux oxygènes de l'ester, on traite globalement le groupement $\left[\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C \leq O- \end{array} \right]$. La valeur du paramètre énergétique unique U_5 obtenue devrait être intermédiaire entre celles que l'on devrait normalement affecter aux paramètres énergétiques, pour chaque oxygène, quand nous pourrions les différencier.

On suppose en outre que si les oxygènes de l'alcool et de l'ester établissent entre eux des contacts, l'énergie de formation associée à ces contacts est nulle.

β - Estimation des énergies de formation de contact

La combinaison des points de contact appartenant à 6 classes de contact $I^A, I^B, O^B, O'^B, H^A, O^A$ portés par les molécules d'acétate d'éthyle B et d'alcool A indique qu'il y a 15 possibilités de contact. Ces contacts correspondent à 15 paramètres énergétiques dont dépendent les énergies u_v^E . Nous affectons aux contacts $(k^i - l^j)$

$I^A-O^B, I^B-O^B, I^A-O'^B, I^B-O'^B, I^A-I^B, H^A-O^A, H^A-O^B, H^A-O'^B,$
 $H^A-I^A, H^A-I^B, O^A-I^A, O^A-I^B, O^A-O'^B, O^B-O'^B, O^A-O^B$
 les énergies U_{kl}^{ij} respectives.

D'après les hypothèses faites, nous avons :

$$U_{O-O}^{AB} \approx U_{O-O'}^{AB} \approx U_{O-O'}^{BB} \approx 0$$

On suppose également que les paramètres suivants sont nuls

$$U_{H-I}^{AA} \approx U_{H-I}^{AB} \approx U_{O-I}^{AA} \approx U_{O-I}^{AB} \approx 0$$

D'après les résultats obtenus pour le mélange acétate d'éthyle-hexane, nous avons

$$U_{I-O}^{BB} \approx U_{I-O'}^{BB} = U_1 = 62,4 \text{ cal/mole} (\eta_1 = 0,900)$$

$$U_{I-O}^{AB} \approx U_{I-O'}^{AB} = U_2 = 350 \text{ cal/mole} (\eta_2 = 0,5539)$$

$$U_{I-I}^{AB} = U_3 \approx 0$$

D'autre part on pose :

$$U_{H-O}^{AA} = U_4 = -5000 \text{ cal/mole } (\eta_4 = 4621)$$

Nous avons pris la valeur de $-5000 \text{ cal. mole}^{-1}$ déjà utilisée par DACRE & BENSON (⁹⁶) pour l'étude des mélanges d'alcools et de tétrachlorure de carbone. C'est également la valeur généralement attribuée à l'énergie de la liaison hydrogène pour les alcools (déterminée par spectrographie I.R.)

Et enfin on écrit : $U_{H-O}^{AB} \approx U_{H-O'}^{AB} = U_5$

Cette énergie est déterminée empiriquement, c'est-à-dire que l'on donne à U_5 la valeur qui satisfait aux systèmes d'équations suivants

$$u_V^E = - 2RT \left[\begin{aligned} & \eta_1 \text{ Log } \eta_1 \left\{ (X_{I O}^{B X^B} - x X_{I O}^{B_1 X^{B_1}}) + (X_{I O'}^{B X^B} - x X_{I O'}^{B_1 X^{B_1}}) \right\} \\ & + \eta_2 \text{ Log } \eta_2 \left\{ X_{I O}^{A X^B} + X_{I O'}^{A X^B} \right\} \\ & + \eta_3 \text{ Log } \eta_3 \left\{ X_{I I}^{A X^B} \right\} \\ & + \eta_4 \text{ Log } \eta_4 \left\{ X_H^A X_O^A - (1 - x) X_H^{A_0} X_O^{A_0} \right\} \\ & + \eta_5 \text{ Log } \eta_5 \left\{ X_H^A X_O^B + X_H^A X_{O'}^B \right\} \end{aligned} \right] \quad \text{VI (20)}$$

$$x_O^B (x_O^B + x_{O'}^B + x_I^B \eta_1 + x_I^A \eta_2 + x_H^A \eta_5 + x_O^A) = Q_O^B \frac{x}{2}$$

$$x_{O'}^B (x_O^B + x_{O'}^B + x_I^B \eta_1 + x_I^A \eta_2 + x_H^A \eta_5 + x_O^A) = Q_{O'}^B \frac{x}{2}$$

$$x_I^B (x_O^B \eta_1 + x_{O'}^B \eta_1 + x_I^B + x_I^A \eta_3 + x_H^A + x_O^A) = Q_I^B \frac{x}{2}$$

VI (21)

$$x_I^A (x_O^B \eta_2 + x_{O'}^B \eta_2 + x_I^B \eta_3 + x_I^A + x_H^A + x_O^A) = Q_I^A \frac{1-x}{2}$$

$$x_H^A (x_O^B \eta_5 + x_{O'}^B \eta_5 + x_I^B + x_I^A + x_H^A + x_O^A) = Q_O^A \frac{1-x}{2}$$

$$x_O^A (x_O^B + x_{O'}^B + x_I^B + x_I^A + x_H^A \eta_4 + x_O^A) = Q_O^A \frac{1-x}{2}$$

pour $x = 1$

$$x_O^{B_1} (x_O^{B_1} + x_{O'}^{B_1} + x_I^{B_1} \eta_1) = Q_O^B / 2$$

$$x_{O'}^{B_1} (x_O^{B_1} + x_{O'}^{B_1} + x_I^{B_1} \eta_1) = Q_{O'}^B / 2$$

VI (22)

$$x_I^{B_1} (x_O^{B_1} \eta_1 + x_{O'}^{B_1} \eta_1 + x_I^{B_1}) = Q_I^B / 2$$

et enfin pour $x = 0$

$$x_I^{A_0} (x_I^{A_0} + x_H^{A_0} + x_O^{A_0}) = Q_I^A/2$$

$$x_H^{A_0} (x_I^{A_0} + x_H^{A_0} + x_O^{A_0} \eta_4) = Q_H^A/2 \quad \text{VI (23)}$$

$$x_O^{A_0} (x_I^{A_0} + x_H^{A_0} \eta_4 + x_O^{A_0}) = Q_O^A/2$$

Pour ajuster U_5 nous avons utilisé la même méthode mathématique que précédemment, dans le cas présent la résolution est un peu plus longue, par suite d'un système d'équation VI (23) supplémentaire, mais 15 itérations suffissent encore pour obtenir la meilleure valeur de U_5

Nous avons constaté que la valeur de ce paramètre dépendait de la fraction molaire x . Cependant, cette variation est relativement peu importante et la valeur moyenne calculée à partir de celles trouvées pour les fractions 0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,6 - 0,7 donne les résultats suivants :

pour les mélanges où figure le méthanol - acétate de méthyle-méthanol et acétate d'éthyle-méthanol on trouve

$$\eta_5 = 360 \quad \text{soit} \quad U_5 = - 3488 \text{ cal. mole}^{-1}$$

pour tous les autres mélanges étudiés quel que soit l'alcool

$$\eta_5 = 520 \quad \text{soit} \quad U_5 = - 3700 \text{ cal. mole}^{-1}$$

Les courbes $u_v^E(x)$ pour ces mélanges, recalculées à partir des valeurs des différents paramètres énergétiques U (tableau XXXI) sont tracées sur les figures 22 a, b, c, d, e

REMARQUES :

1) - Nous n'avons pas obtenu une meilleure représentation des courbes u_v^E en attribuant une valeur différente de 0 à l'énergie de U_3 entre hydrogènes différents.

2) - Nous avons obtenu les mêmes valeurs des paramètres énergétiques pour les mélanges acétate de méthyle-méthanol, acétate d'éthyle-méthanol.

VI-4 CONCLUSIONS RELATIVES A L'UTILISATION DU MODELE DE BARKER POUR LES MELANGES ETUDIES

Nous constatons - figures 21-22 - que les courbes u_v^E calculées suivant le modèle de BARKER, compte tenu des hypothèses formulées, sont à peu près identiques aux courbes d'origine expérimentale.

L'accord est même très satisfaisant en ce qui concerne les mélanges acétate d'éthyle-hexane et cyclohexane. C'est une confirmation de la validité de ce modèle pour des mélanges mettant en jeu des énergies de formation de contact relativement faibles et conduisant malgré tout à des chaleurs de mélange importantes.

Pour les mélanges ester-alcool, l'accord entre courbes expérimentales et calculées à l'aide de ce modèle est encore satisfaisant. Nous interprétons ces premiers résultats en considérant que, globalement, nos hypothèses sont justifiées, c'est-à-dire qu'essentiellement il s'établit, entre alcool et ester, des liaisons hydrogène mettant en jeu les deux oxygènes de la molécule d'ester.

Ce résultat implique l'existence de plusieurs liaisons hydrogène. Si l'on admet qu'un réseau de coordination 4 représente réellement le milieu liquide, on peut envisager l'existence simultanée de 2 liaisons hydrogène sur chacun des 2 oxygènes de la molécule d'ester.

En général, la spectroscopie (^{59,60,71}) indique qu'il se forme une liaison hydrogène. Mais il se peut qu'en solution concentrée, (c'est le cas des mélanges étudiés, dans un domaine de concentration assez étendu de part et d'autre d'une solution équimolaire) le nombre de liaisons hydrogène soit supérieur à ce qu'il est en solution diluée.

D'autre part, il se peut également que le solvant généralement utilisé en spectroscopie influe sur les équilibres tels que ceux envisagés pour les mélanges alcool-ester : d'autant plus qu'il semble que les solvants employés en spectroscopie ne soient pas tous "inertes".

On constate également que l'énergie de la liaison hydrogène alcool-ester obtenue (tableau XXXI) pour représenter les mélanges où figure le méthanol (acétate de méthyle-méthanol, acétate d'éthyle-méthanol) est différente de celle obtenue pour les mélanges avec les autres alcools. Ce résultat est très intéressant, il traduit le comportement particulier du méthanol dans la série des alcools aliphatiques linéaires. GOATES et coll. (^{89,90}) ainsi que BENSON et coll. (⁹⁶) ont constaté un comportement identique du méthanol dans le cas des mélanges alcools hydrocarbures d'une part et alcools tétrachlorure de carbone d'autre part.

On constate enfin qu'avec les paramètres énergétiques obtenus pour les alcools linéaires, il n'est pas possible de traduire l'énergie d'excès d'un mélange où intervient un alcool à chaîne ramifiée. On voit en effet qu'on peut représenter, à l'aide des paramètres utilisés pour les alcools inférieurs, l'énergie d'excès pour le mélange acétate d'éthyle-propanol n, mais que ceci n'est plus possible pour le mélange acétate d'éthyle isopropanol. Le modèle ne permet pas de différencier entre elles les molécules de propanol n et d'isopropanol, le nombre de points de contact de chaque classe étant identique dans les deux cas (on constate d'ailleurs que les courbes d'énergie de mélange sont nettement différentes : - écart ≈ 50 cal. pour une solution équimolaire, d'un mélange à l'autre).

Nous avons envisagé la possibilité d'une seule liaison hydrogène en ne conservant qu'un seul contact oxygène disponible pour une liaison hydrogène sur la molécule d'ester : afin de conserver le même nombre de points de contact à la molécule, nous avons assimilé les points de contact oxygène restants à des points de contact hydrogène hydrocarboné.

Nous constatons - figures 22 - que l'effet thermique global ne rend plus compte des résultats expérimentaux et que, même en solution diluée, il n'y a pas accord entre courbes calculées et expérimentales. Mais on peut remarquer que, dans ce cas, en modifiant la répartition entre différentes classes des points de contact de la molécule d'ester, on supprime une grande partie de l'effet thermique consécutif aux liaisons autres que les liaisons hydrogène; or, il semble que cet effet ne soit pas négligeable.

Pour les mélanges ester-alcool et à partir des résultats obtenus à l'aide du modèle de BARKER, nous avons essayé de décomposer l'effet thermique global trouvé* en différents effets endothermiques et exothermiques correspondant, d'une part à l'existence de liaisons hydrogène et, d'autre part, aux autres types d'interaction. Nous avons fait apparaître sous forme de "bilan" et de pourcentage par rapport

* N.É. -

Pour cela nous avons utilisé l'équation VI (20) où apparaît la contribution à l'effet thermique global de chaque type de liaison envisagé, ce sont les termes ayant les différents η_i en facteur.

à l'effet résultant la contribution de chacun des types d'interaction - tableau XXXII, figure 23 -. A partir de ce "bilan" et de ce pourcentage pour les mélanges acétate d'éthyle avec les différents alcools, nous pouvons faire les constatations et remarques suivantes :

1) - On observe, d'après les colonnes (3) ou (6) du tableau XXXII que l'importance relative des effets dus respectivement aux liaisons hydrogène et aux autres types de liaisons varie de façon importante avec la longueur de la chaîne de l'alcool.

2) - L'examen des colonnes (2) et (5) du tableau XXXII permet de comparer le bilan absolu des deux effets envisagés : on voit - (le méthanol mis à part) -, quand la longueur de la chaîne de l'alcool augmente, que le bilan énergétique dû aux liaisons hydrogène augmente très peu - 184, 187, 190 cal. mole⁻¹ - alors que simultanément le bilan énergétique dû aux autres types de liaisons augmente beaucoup plus rapidement pour devenir du même ordre de grandeur - 97, 128, 154 cal. mole⁻¹.

Nous interprétons ces constatations de la façon suivante. Les interactions ester-alcool dépendent, en partie, de l'existence de liaisons hydrogène, mais l'effet énergétique consécutif à ces liaisons est à peu près identique d'un mélange à l'autre pour une série homologue d'alcools.

L'augmentation de l'énergie d'excès du méthanol au butanol est due principalement aux interactions mises en jeu par la chaîne hydrocarbonée des alcools - ce que nous appellerons "l'effet de chaîne".

Donc, le modèle de BARKER, tel que nous l'avons utilisé, tient compte d'une certaine façon de "l'effet de chaîne". Le jeu de 5 paramètres énergétiques, que nous proposons, permet de reproduire assez bien les énergies d'excès des mélanges ester-alcool et surtout il permet de différencier entre eux les différents mélanges, contrairement au jeu de 2 paramètres énergétiques utilisé par d'autres auteurs (^{113,114}).

3) - D'après la colonne (1) du tableau XXXII, on remarque que les effets endothermiques et exothermiques dus aux liaisons hydrogène augmentent simultanément de l'éthanol au butanol.

Le fait que ces deux effets varient simultanément est en partie lié au formalisme utilisé par le modèle (on voit figure 23 que le maximum de ces deux effets a lieu simultanément à la même concentration).

L'augmentation serait consécutive au nombre de plus en plus grand de liaisons hydrogène mises en jeu, nombre dont on peut expliquer l'augmentation de deux façons non contradictoires. Soit parce que l'effet stérique de plus en plus grand de la chaîne limite l'importance des polymères d'alcool,

soit parce que l'énergie de formation de liaison hydrogène alcool-alcool (et par conséquent alcool-ester) diminue de l'éthanol au butanol. Effectivement, si on trouve dans la littérature un grand nombre de valeurs différentes pour cette énergie, il faut néanmoins remarquer que l'on constate généralement, avec une méthode donnée, une diminution de cette énergie quand la longueur de chaîne augmente - (⁶²) et (¹¹⁹) par exemple.

Il convient enfin de remarquer que l'interprétation des résultats que nous faisons est en accord avec les constatations faites - voir chapitre IV et tableaux XXVII et XXVIII - en ce qui concerne les variations d'enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie $\lambda_2^{E,\infty}$ et du "volume" v_2^∞ de la mole d'ester solvatée dans les alcools : en effet, une augmentation simultanée de $\lambda_2^{E,\infty}$ et v_2^∞ , quand on passe du méthanol au butanol, pourrait traduire le fait que, l'empêchement stérique augmentant, les interactions ester-alcool deviennent légèrement plus faibles et que les complexes deviennent alors de moins en moins "compacts".

REMARQUE - Mélange acétate d'éthyle-tétrachlorure de carbone

Nous n'avons pas cherché à interpréter le mélange acétate d'éthyle-tétrachlorure de carbone à l'aide du modèle de BARKER ; les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour ce mélange manquent de précision, l'effet thermique mesuré étant faible. On constate cependant que cet effet est exothermique ; il apparaît donc que le tétrachlorure de carbone, contrairement au caractère "solvant inerte", qu'on lui attribue souvent est capable d'interaction importante avec le soluté. Ce résultat ne fait que confirmer les conclusions obtenues par d'autres auteurs (citons par exemple HUYSKENS (⁶³) qui montre que le tétrachlorure de carbone est beaucoup moins inerte que l'hexane et le cyclohexane en présence d'alcool). On peut expliquer cette interaction par formation d'un complexe par transfert de charge entre molécule de tétrachlorure de carbone et les oxygènes de l'ester. Ce complexe doit être particulièrement fort et mettre en jeu effectivement les deux oxygènes de la molécule d'ester ; car l'effet endothermique, constaté avec le mélange acétate d'éthyle-hexane est complètement annulé. On sait par ailleurs qu'il se forme de tels complexes entre le tétrachlorure de carbone et les oxygènes de l'acétone d'une part, et des éthers d'autre part (¹¹⁰). Ce comportement très particulier du tétrachlorure de carbone est encore à rapprocher de celui que l'on constate (¹¹⁸) avec d'autres solvants tels que benzène ou toluène.

VI-5 REFLEXIONS SUR LE MODELE DE BARKER

La théorie de BARKER telle qu'on l'utilise généralement et telle que nous l'avons utilisée "prévoit" assez bien les énergies de mélange. Cependant, il convient de faire apparaître un aspect important de cette théorie, aspect qui semble parfois négligé.

Les énergies U_i utilisées dans tout ce qui précède ne peuvent être considérées comme des énergies vraies, mais plutôt comme des "paramètres énergétiques". Il suffit de considérer la relation de base dans la théorie de BARKER II (5).

$$\frac{(N_{ik}^{AB})^2}{N_{ii}^{AA} \cdot N_{kk}^{BB}} = 4 (\eta_{ik}^{AB})^2$$

pour s'apercevoir que N_{ik}^{AB} ne peut être lié qu'à une énergie libre et qu'en fait quand on écrit

$$\eta_{ik}^{AB} = e^{-U_{ik}^{AB}/kT}$$

l'énergie considérée U_{ik}^{AB} doit être une énergie libre. En effet, si l'on considère que le terme η_{ik}^{AB} est identique à une constante d'équilibre K on a bien

$$K = e^{-\Delta G/RT}$$

En fait, GUGGENHEIM ⁽⁸⁸⁾ a suggéré l'idée de considérer l'énergie U utilisée dans l'approximation quasi chimique comme une énergie indépendante de la concentration et dépendant de la température, puis BARKER a lui-même introduit ⁽⁸⁷⁾ dans la formulation de la théorie du réseau avec équilibre quasi-chimique, des termes entropiques corollaires d'une variation de l'enthalpie libre d'excès g^E avec la température T et, éventuellement, avec les distances intermoléculaires. Ainsi considérée, l'énergie libre de formation de contact f est reliée à l'énergie de réaction, w de l'équilibre quasi-chimique par la relation de GIBBS-HELMOLTZ

$$w = f - T \frac{\delta f}{\delta T}$$

avec l'entropie $s = - \frac{\delta f}{\delta T}$

L'énergie d'excès à volume constant s'écrira alors (d'après calculs faits par BARKER ⁽⁸⁷⁾)

$$u_v^E = 2 \sum_A \sum_{\mu, \nu} (X_\mu^A X_\nu^A - x_A X_\mu^{A_1} X_\nu^{A_1}) \eta_{\mu\nu}^{AA} w_{\mu\nu}^{AA} + 2 \sum_{A,B} \sum_{\mu, \nu} X_\mu^A X_\nu^B \eta_{\mu\nu}^{AB} w_{\mu\nu}^{AB} \quad \text{VI (24)}$$

où $\eta_{\mu\nu}^{AB} = e^{-f_{\mu\nu}^{AB}/RT}$

$f_{\mu\nu}^{AB}$ et $w_{\mu\nu}^{AB}$ étant respectivement l'énergie libre et l'énergie de l'équilibre quasi-chimique supposé pour l'établissement du contact AB

En introduisant deux termes d'énergie (f et w) à la place du paramètre énergétique U que l'on utilise généralement, on obtient un formalisme plus correct. Nous avons essayé d'interpréter par exemple les mélanges ester-hexane (ou cyclohexane) de cette façon; nous obtenons un accord très satisfaisant en utilisant les énergies f et w figurant dans le tableau XXXIII. Or, ces différentes valeurs de f et w sont celles donnant la meilleure représentation possible des courbes u_V^E expérimentales. En effet, en "ajustant" les valeurs des deux énergies f et w simultanément (en utilisant le même traitement mathématique que précédemment), on trouve en fait plusieurs solutions mathématiques satisfaisantes, c'est-à-dire plusieurs couples de valeurs de f et w pouvant servir à représenter les courbes u_V^E expérimentales. Donc, si l'on aborde la théorie de BARKER sous cet aspect, il convient de fixer d'abord l'énergie libre f (à partir des valeurs expérimentales de l'enthalpie libre d'excès g^E) en utilisant le formalisme de BARKER - équation VI (13)-. En introduisant cette valeur de f ainsi trouvée, dans l'équation VI (24) on pourra ajuster (à partir des valeurs expérimentales de l'énergie d'excès u_V^E) les valeurs de l'énergie w .

Cependant, en l'absence de données expérimentales concernant les enthalpies libres d'excès pour les mélanges étudiés, il n'est pas possible d'appliquer le formalisme résumé par l'équation VI (24). Quand on possède les seules énergies d'excès u_V^E , on ne peut utiliser, comme nous l'avons fait et comme on le fait généralement, qu'un paramètre énergétique pour un contact donné.

Pour les mélanges étudiés, nous pensons entreprendre, au cours d'un travail ultérieur, la détermination des enthalpies libres d'excès, ce qui permettrait de mieux comprendre la thermodynamique de ces mélanges et également d'appliquer d'une façon plus correcte le modèle de BARKER.

C O N C L U S I O N

Voulant, à l'origine, faire un travail complémentaire à l'étude cinétique du comportement des esters en présence de solvants organiques, nous avons rapidement débouché sur un domaine extrêmement vaste : celui des interactions en phase liquide.

La méthode expérimentale choisie, la calorimétrie de mélange, nous a permis d'aborder les interactions moléculaires sous leur aspect thermodynamique.

Avec le dispositif calorimétrique réalisé, nous avons obtenu avec une bonne précision un grand nombre de résultats expérimentaux, conduisant entre autres aux enthalpies d'excès, h^E .

Les grandeurs d'excès v^E et h^E sont en fait très complexes et il apparaît difficile, à partir de ces valeurs, de donner une interprétation rigoureuse des interactions moléculaires mises en jeu par les esters.

Comme première approche, nous avons tenté, cependant, à l'aide de ces grandeurs, de comprendre et d'interpréter ces interactions en utilisant essentiellement un modèle de solution.

On constate ainsi que le modèle du quasi-réseau de BARKER permet d'interpréter de façon assez satisfaisante certaines propriétés thermodynamiques des mélanges d'esters.

L'intérêt de ce modèle est de pouvoir comparer de façon conventionnelle les grandeurs de mélange obtenues avec une série homologue de solvants et de permettre, de la sorte, une meilleure compréhension des phénomènes d'interaction. Il sera intéressant, dans cette optique, pour mieux connaître les interactions ester-solvants, d'utiliser ce modèle pour l'étude systématique de différentes séries de mélange (éthers-alcanes, cétones-alcanes, esters-alcanes, etc...), en l'appliquant en outre à d'autres grandeurs de mélange et, tout particulièrement aux enthalpies libres d'excès.

Pour les mélanges étudiés, les premières interprétations que nous donnons semblent raisonnables, mais nous pensons également qu'une étude par spectrographie en solution binaire concentrée sera essentielle à la compréhension générale des phénomènes.

Nous espérons que cette étude permettra de confirmer tout particulièrement l'interprétation que nous donnons des mélanges ester-alcool : plus d'une (et peut-être 4) liaisons hydrogène entre ester et alcool.

D'autre part, nous espérons aussi que la connaissance des indices de réfraction et des constantes diélectriques de tels mélanges nous apportera des renseignements précieux, complémentaires.

Enfin, à l'aide de nouveaux résultats tels que ceux envisagés ci-dessus, un modèle de solution inspiré de la théorie des solutions idéales associées (par exemple $A + A_2 + B + A_n B$ ou $A + A_m + B + A_p B$) pourrait être envisagé.

Cependant, pour les mélanges étudiés, un formalisme complémentaire devra être introduit pour tenir compte des dimensions moléculaires et des interactions dues aux forces de dispersion et aux moments dipolaires.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) G.T. ARMSTRONG
J. Chem. Educ. 1964, 297
- (2) G.C. BENSON, E.D. GODDARD & C.A. HOEVE
Rev. Sci. Instr. U.S.A. 1956, 27, 757
- (3) L. BENJAMIN
Canad. J. Chem. 1963, 41, 2210
- (4) S. MURAKAMI & R. FUJISHIRO
Bull. chem. Soc. Jap. 1964, 37, 177
- (5) J.E. BENNETT & G.C. BENSON
Canad. J. Chem. 1965, 43, 1912
- (6) J.A. LARKIN & M.L. Mc GLASHAN
J. chem. Soc. 1961, 3425
- (7) V.P. BELOUSOV
Vest. Lening. Univ. 1961
Ser. Fiz. i Khim. n° 1, 144
- (8) K. AMAYA
Bull. chem. Soc. Jap. 1961, 34, 1271
- (9) R. ANDERSON & J.M. PRAUSNITZ
Rev. Sci. Instr. U.S.A. 1961, 32, 1224
- (10) D. BARRES, P. GOURSOT, J. METZGER & A. PENELOUX
Microcalorimétrie et Thermogenèse
Coll. C.N.R.S. Marseille 1965, 255

- (11) H. LOISELEUR, J.C. MERLIN & R.A. PÂRIS
J. Chim. phys. 1965, 1380
- (12) R.V. MRAZEK & H.C. Van NESS
Amer. Inst. chem. Engrs. J. 1961, 7, 190
- (13) C.G. SAVINI, D.R. WINTERHALTER, L.H. KAVACH &
H.C. Van NESS
J. Chem. Engngr. Data 1966, 11, 40
- (14) S. MURAKAMI & G.C. BENSON
J. chem. Thermod. 1969, 1, 559
- (15) R.H. STOKES, K.N. MARSH & R.P. TOMLINS
J. chem. Thermod. 1969, 1, 211
- (16) M.L. Mc GLASHAN & H.F. STOECKLI
J. chem. Thermod. 1969, 1, 589
- (17) J.M. STURTEVANT & P.A. LYONS
J. chem. Thermod. 1969, 1, 201
- (18) H. WATTS, E.C.W. CLARKE & D.N. GLEW
Canad. J. Chem. 1968, 46, 815
- (19) J.P. GROLIER & A. VIALARD
C.R. Acad. Sci. Paris, 1967, 265 C, 857
- (20) M.L. Mc GLASHAN
Experimental Thermochemistry
Interscience Publishers
New York 1962, 2, 325
- (21) M. DIAZ-PENA & F. FERNANDEZ-MARTIN
Ann. Real. Soc. Esp. Fis. Quim.
1963, 59 B, 323

- (22) L. BENJAMIN & G.C. BENSON
J. phys. Chem. 1963, 67, 858
- (23) R.L. LAMA & B.C.I. LU
J. Chem. Engng. Data U.S.A. 1965, 10, 216
- (24) M.A. NOORDTJIG
Helv. chim. Acta 1956, 39, 637
- (25) V.A. KIREEV
Acta Physico-chim. U.R.S.S. 1940, 13, 531
- (26) G. SCATCHARD
J. amer. chem. Soc. 1952, 74, 3721
- (27) W.R. MOORE & G.E. STYAN
Trans. Faraday Soc. 1956, 52, 12
- (28) S.E. WOOD
J. amer. chem. Soc. 1957, 79, 1777
- (29) H.W. SCHNAIBLE, H.C. Van NESS & J.M. SMITH
Amer. Inst. chem. Engrs. J. 1957, 5, 147
- (30) J.R. GOATES, R.J. SULLIVAN & J.B. OTT
J. phys. Chem. 1959, 63, 589
- (31) M. DIAZ-PÉÑA & F. FERNANDEZ-MARTIN
Ann. Real. Soc. Esp. Fis. Quim.
1962, 56 B, 823
- (32) G.W. LUNDBERG
J. Chem. Engng. Data 1964, 9, 193
- (33) A.E.P. WATSON, I.A. Mc LURE, J.E. BENNETT & G.C. BENSON
J. phys. Chem. 1965, 69, 2753

- (34) W. WOYCICKI & K.W. SADOWSKA
Bull. Acad. Pol. Sci. 1968, XVI (3), 147
- (35) F. VESELÝ & J. PICK
Coll. czech. chem. Comm. 1969, 34, 1854
- (36) C.C. TSAO & J.M. SMITH
Chem. Engng. Prog. Symp. Ser. 49 n° 7
Appl. Thermodynamics 1953, 107
- (37) P.S. MURTI & M. Van WINKLE
J. Chem. Engng. Data 1958, 3, 65
- (38) J.R. GOATES, R.L. SNOW & M.R. JAMES
J. phys. Chem. 1961, 65, 335
- (39) A.G. WILLIANSON & R.L. SCOTT
J. phys. Chem. 1960, 64, 440
- (40) D.D. DESHPANDE & M.V. PANDYA
Trans Faraday Soc. 1965, 61, 1858
- (41) M.L. Mc GLASHAN
Pure and Applied Chemistry 1964, 8, 157
- (42) O. FERRANDON (Mme DUSSART)
Diplôme Etudes Supérieures
Clermont-Ferrand - Janvier 1968
- (43) H.D. PFLUG & G.C. BENSON
Canad. J. Chem. 1968, 46, 287
- (44) I. BROWN & F. SMITH
Austral. J. Chem. 1962, 15, 1
- (45) R.K. NIGAM & P.P. SINGH
Trans. Faraday Soc. 1969, 65, 950

- (46) L.A. BEATH, S.P. O'NEIL & A.G. WILLIAMSON
J. chem. Thermodyn. 1969, 1, 293
- (47) U. ONKEN
J. phys. Chem. 1962, 33, 162
- (48) J.P. GROLIER & A. VIALARD
C.R. Acad. Sci. Paris 1967, 265 C, 953
- (49) W.P. Mc KINNEY, G.F. SKINNER & L.A.K. STAVELEY
J. chem. Soc. 1959, 2415
- (50) HATCH
Isopropyl Alcohol
Mc Graw Hill Book Co New York 1961
- (51) *Handbook of Chemistry and Physics*
The Chemical Rubber Co
47ème Edition - 1966-1967
- (52) *International Critical Tables, vol. 3*
Mc Graw Hill Book Co, New York, 29, 1928
- (53) R.D. DUNLAP & R.L. SCOTT
J. phys. Chem. 1962, 66, 631
- (54) S.N. BHATTA CHARYVA, R.C. MITRA & A. MUKHERJEE
J. phys. Chem. 1968, 72, 63
- (55) G.A. HOLDER & E. WHALLEY
Trans. Faraday Soc. 1962, 58, 2095
- (56) S.E. WOOD & J.A. GRAY
J. amer. chem. Soc. 1952, 74, 3729
- (57) LANDÖLT-BÖRNSTEIN
Physikalish Chemische Tabellen,
Berlin, 1923

- (58) E. GRUNWALD & W.C. COBURN Jr
J. amer. chem. Soc. 1958, 80, 1318, 1322
- (59) S. SEARLES, M. TAMRES & G.M. BARROW
J. amer. chem. Soc. 1953, 75, 71
- (60) D. NEERINK, A. Van AUDENHAEGE & L. LAMBERTS
Ann. Chim. 1969, 4, 43
- (61) U. LIDDEL & E.D. BECKER
Spectrochim. Acta 1957, 70, 10
- (62) A. WEISBECKER
Thèse - Nancy - Octobre 1967
- (63) P. HUYSKENS, R. HENRY & G. GILLEROT
Bull. Soc. chim. 1962, 720
- (64) I. PRIGOGINE & R. DEFAYE
Thermodynamique chimique
Desoer, Liège, 1950
- (65) H. KEHIAIAN & A. TRESZCZANOWICZ
Bull. Soc. chim. 1969, 1561
- (66) I.A. WIEHE & E.B. BAGLEY
Ind. Eng. chem. Fundamentales
1967, 6, 209 -
- (67) H. RENON & J.M. PRAUSNITZ
Chem. Engng. Sci. 1967, 22, 299
- (68) A. APELBLAT
J. phys. Chem. 1970, 74, 2214
- (69) J.C. DAVIS Jr, K.S. PITZER & C.N.R. RAO
J. phys. Chem. 1960, 64, 1744

- (70) G.C. PIMENTEL & A.L. Mc CLELLAN
"The Hydrogen Bond"
 W.H. Friedman and Co, San Francisco, 1960
- (71) E.D. BECKER
Spectrochim. Acta, 1961, 17, 436
- (72) H.C. Van NESS, J. Van WINKLE, H.H. RICHTOL
 & H.B. HOLLINGER
J. phys. Chem. 1967, 71, 1483
- (73) S. SINGH & C.N.R. RAO
J. phys. Chem. 1967, 71, 1074
- (74) J. DOS SANTOS, P. PINEAU et M.L. JOSIEN
J. Chim. phys. 1965, 62, 628
- (75) E. MEEUSSEN & P. HUYSKENS
J. Chim. phys. 1966, 63, 845
- (76) I.H. REECE & R.L. WERNER
Spectrochim. Acta 1968, 24, 1271
- (77) H. BRUSSET, Mme P. DELVALLE, Mme M. PHILOCHE-LEVISALLES
 & L. DEMANEE
Bull. Soc. chim. 1968, 3113
- (79) A.N. FLETCHER
J. phys. Chem. 1969, 73, 2217
 et 1970, 74, 216
- (80) E. TUCKER, S.B. FARNHAM & S.D. CHRISTIAN
J. phys. Chem. 1969, 73, 3820
 et 1970, 74, 214
- (81) H. BUCHOWSKI, J. DEVAURE, PHAM VAN HUONG & J. LASCOMBE
Bull. Soc. chim. 1966, 2532

- (82) H. BUCHOWSKI
Communication personnelle
- (83) J.A. BARKER
J. chem. Phys. 1952, 20, 1526
- (84) J.A. BARKER
J. chem. Phys. 1953, 21, 1391
- (85) J.A. BARKER, I. BROWN & F. SMITH
Discuss. Faraday Soc. 1953, 15, 142
- (86) J.A. BARKER & W. FOCK
Discuss. Faraday Soc. 1953, 15, 188
- (87) J.A. BARKER & F. SMITH
J. chem. Phys. 1954, 22, 375
- (88) E.A. GUGGENHEIM
"Mixtures"
The Clarendon Press, Oxford, 1952
- (89) J.R. GOATES, R.L. SNOW & M.R. JAMES
J. phys. Chem. 1961, 65, 335
- (90) J.R. GOATES, R.L. SNOW & J.B. OTT
J. phys. Chem. 1962, 66, 1301
- (91) J.B. OTT, J.R. GOATES & R.L. SNOW
J. phys. Chem. 1963, 67, 515
- (92) M.L. Mc GLASHAN, K.W. MORCON & A.G. WILLIAMSON
Trans. Faraday Soc. 1961, 57, 21
- (93) R.L. SCOTT
J. phys. Chem. 1960, 64, 1241

- (94) G. SCATCHARD
Trans. Faraday Soc. 1937, 33, 107
- (95) M. DIAZ-PENÂ
An. Real. Soc. Esp. Fis. y Quim. 1963, 273
- (96) B. DACRE & G.C. BENSON
Canad. J. Chem. 1963, 41, 287
- (97) I.A. Mc LURE, J.E. BENNETT, A.E.P. WATSON & G.C. BENSON
J. phys. Chem. 1965, 69, 2759
- (98) JASWANT SINGH, H.D. PFLUG & G.C. BENSON
J. phys. Chem. 1968, 72, 1939
- (99) S. MURAKAMI, V.T. LAM & G.C. BENSON
J. chem. Thermod. 1969, 1, 397
- (100) V.T. LAM, S. MURAKAMI & G.C. BENSON
J. chem. Thermod. 1970, 2, 17
- (101) P.J. FLORY
J. amer. chem. Soc. 1965, 87, 1833
- (102) G.C. BENSON, S. MURAKAMI, V.T. LAM & JASWANT SINGH
Canad. J. Chem. 1970, 48, 211
- (103) H.K. DeQ. JONES, D.P.L. POON, R.F. LAMA & B.C.Y. LU
Can. J. Chem. Engng. 1967, 45, 22
- (104) F. VESELÝ & J. PICK
Coll. Czecho. chem. Commun. 1969, 34, 1792
- (105) S.N. BHATTACHARYVA, R.C. MITRA & A. MUKHERJEE
J. phys. Chem. 1968, 72, 63
- (106) R.W. KERSHAW & G.N. MALCOLM
Trans. Faraday Soc. 1968, 64, 323

- (107) G.R. BRUCE & G.N. MALCOLM
J. chem. Thermodyn. 1969, 1, 183
- (108) G.N. MALCOLM, C.E. BAIRD, G.R. BRUCE, K.G. CHEYNE,
R.W. KERSHAW & M.C. PRATT
J. Polymer Sci. 1969, 1495
- (109) I.D. WATSON, R.J. KNIGHT, I.R. Mc KINNON
& A.G. WILLIAMSON
Trans. Faraday Soc. 1968, 64, 1763
- (110) A.G. WILLIAMSON, I.D. WATSON & L.A. BEATH
*1st International conference on
Calorimetry and Thermodynamics,
Varsovie, 1969*
- (111) H. KEHIAIAN
Communication personnelle
- (112) K. SOSNKOWSKA-KEHIAIAN, R. HRYNIEWICZ & H. KEHIAIAN
Bull. Acad. pol. Sci. ser. chim.
1969, XVII, 185
- (113) R.F. SWEENEY & A. ROSE
Amer. Inst. chem. Engrs. J. 1963, 9, 390
- (114) P.A. LEWELL & D.D. KRISTMANSON
Amer. Inst. chem. Engrs. J. 1967, 13, 814
- (115) C.B. KRETSCHMER & R. WIEBE
J. chem. Phys. 1954, 22, 1697
- (116) S.C.P. HWA & W.T. ZIEGLER
J. phys. Chem. 1966, 70, 2572
- (117) J. GOSSET
*Diplôme Etudes Supérieures
Sciences Physiques - Paris, Octobre 1967*

- (118) M.L. GLASHAN, D. STUBLEY & H. WATTS
J. chem. Soc. 1969, 673
- (119) D. HADZI
"Hydrogen Bonding"
Pergamon Press - London 1957
E.D. BECKER - p. 155

Série : E

N° : 135

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 août 1967)

Clermont-Ferrand, le 10 novembre 1970



Le Doyen,

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "R. Kohlmüller", written over a horizontal line. A long, thin, curved line extends from the end of the signature towards the bottom right of the page.

R. KOHLMULLER.

